

Dichtefunktional-Rechnungen zu selektiven
Oxidationen von Propan und Methanol mittels
Vanadiumoxidkatalysatoren auf
Siliziumdioxidträgern

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades
doctor rerum naturalium
(Dr. rer. nat.)
im Fach Chemie

eingereicht an der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät I
Humboldt-Universität zu Berlin

von
Dipl.-Chem. Marc Pritzsche
geboren am 02.05.1978 in Berlin

Präsident der Humboldt-Universität zu Berlin:
Prof. Dr. Christoph Marksches

Dekan der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät I:
Prof. Dr. Lutz-Helmut Schön

Gutachter:

1. Prof. Dr. Joachim Sauer
2. Prof. Dr. Christian Limberg

Tag der mündlichen Prüfung: 15.10.2008

Abstract

In this work cluster models and models for QM/MM-embedding for supported vanadia catalysts on silica were studied with help of DFT-calculations. The structures, vibrations and stability towards water and oxygen under reaction conditions were examined. Furthermore the reactivities towards the oxidative dehydrogenation (ODH) of n-propane to n-propene and the oxidation of methanol to formaldehyde were tested. For the embedding an adapted shell-model-potential was employed. Regarding the vibrations it was shown that the influence of the embedding lies mostly in the coupling of vibrations and not in their frequencies. The local structure surrounding the vanadium atom has only minor influence. The stability calculations have shown that the tested model systems exist under reaction conditions while hydroxylated species do not exist. When studying the reactivity of the two reactions always the same mechanism is found for cluster and embedded calculations. The benefit of the embedded calculations is the possibility to vary the local structure surrounding the active center. For the ODH of propane the local structure has only small impact on reaction energies because the reaction takes mainly place at the vanadyl oxygen. The transition state of the rate determining step nevertheless is energetically higher in the embedded calculations due to steric hindrance caused by the hydroxyl groups of the surface. The impact of local structure is more important for the oxidation of methanol since in this case vanadyl oxygen and bridging oxygens to the support are involved in the reaction. For both reactions an influence on reaction energies of the vanadia loading is found. With more loading the reactions becomes more exothermic.

Keywords:

density functional theory, QM/MM-embedding, vanadia catalysts, oxidative dehydrogenation

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden Cluster- und QM/MM-Einbettungsmodelle für geträgerte Vanadiumoxidkatalysatoren auf Siliziumdioxid mit Hilfe von DFT-Rechnungen untersucht. Es wurden Strukturen, Schwingungen und die Stabilität gegenüber Wasser und Sauerstoff unter Reaktionsbedingungen betrachtet. Ferner wurde die Reaktivität bei der Oxidativen Dehydrierung (ODH) von n-Propan zu n-Propen und der Oxidation von Methanol zu Formaldehyd untersucht. Zur Durchführung der Einbettungsrechnung wurde ein angepasstes Shell-Model-Potential verwendet. Bezüglich der Schwingungen zeigte sich, dass sich der Einfluss der Einbettung hauptsächlich auf die Kopplung von Schwingungen beschränkt, aber die Frequenzen kaum verändert werden. Die lokale Struktur um das Vanadiumatom beeinflusst die Vanadylschwingung wenig. Die Stabilitätsberechnungen haben gezeigt, dass die untersuchten Modelle unter Reaktionsbedingungen vorliegen und hydroxylierte Spezies keine Bedeutung haben. Bei der Untersuchung der beiden Reaktionen wird für die Cluster- und die QM/MM-Einbettungsrechnungen jeweils derselbe Mechanismus gefunden. Der Vorteil der Einbettungsrechnungen besteht darin, dass die lokale Struktur um das aktive Zentrum variiert werden kann. Bei der ODH von Propan hat die lokale Struktur einen eher geringen Einfluss auf die Reaktionsenergien, denn die Reaktion verläuft hauptsächlich am Vanadylsauerstoff. Der Übergangszustand des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes liegt bei der Einbettungsrechnung dennoch energetisch höher. Grund ist eine sterische Hinderung durch die Hydroxylgruppen der Oberfläche. Bei der Oxidation von Methanol ist der Einfluss der lokalen Struktur größer, denn die Reaktion verläuft sowohl über den Vanadylsauerstoff als auch über die Brückensauerstoffatome zum Trägermaterial. Für beide Reaktionen wird ein Einfluss der Vanadiumbeladung auf die Reaktionsenergien gefunden. Bei höherer Beladung werden die Reaktionen exothermer.

Schlagwörter:

Dichtefunktionaltheorie, QM/MM-Einbettung, Vanadiumoxidkatalysatoren, Oxidative Dehydrierung

Widmung

Diese Arbeit widme ich meinem Vater, Kurt Pritzsche, der ihr Ende leider nicht mehr erlebt. Ohne ihn hätte ich meinen Weg, der mich bis hierher führte, nie beginnen können. Ich möchte diese Arbeit auch meiner Lebenspartnerin Thea Brandt widmen, die mich täglich aufs Neue unterstützt und inspiriert.

„Groß ist die Aufgabe, die vor mir steht und bescheiden sind die Kenntnisse und Kräfte, die für ihre Bewältigung ausreichen sollen. Aber Aufgaben sind da, um gelöst zu werden, und welcher Schlachtruf wäre wohl besser geeignet, dem Ermatteten mit neuem Mut zu erfüllen, als das Wort: Energie?“

Wilhelm Ostwald, Die Energie (1908)

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	vii
1 Einleitung	1
2 Methoden	7
2.1 Die Dichtefunktionaltheorie	7
2.2 Shell-Model-Potentiale	9
2.3 Die QM-POT-Methode	10
2.4 Der Broken-Symmetry-Ansatz	13
3 Modellsysteme	17
3.1 Einführung	17
3.2 Isolierte Clustermodelle	18
3.3 Modelle für die QM/MM-Einbettung	19
3.3.1 Cristobalit (CRI)	19
Modell für isolierte Zentren	20
Modell für dimere Zentren	22
3.3.2 Edingtonit (EDI)	24
3.3.3 Modelle der Graftingaddukte (ADD)	26
3.3.4 Hexagonale-Prisma-Oberfläche (HEX)	28
4 Eigenschaften der Modelle	29
4.1 Strukturen und Schwingungen für V ₂ O ₅ /SiO ₂ -Trägerkatalysatoren	29
4.1.1 Einführung	29
4.1.2 Methoden	31
DFT-Clusterberechnungen	31
QM/MM-Rechnungen	31
Skalierung der Schwingungsfrequenzen	32
Generierung der Kraftfeldparameter	33
4.1.3 Ergebnisse	35
Clustermodelle	35

	QM/MM-Modelle	41
4.1.4	Diskussion	60
	Variabilität der Schwingungsfrequenzen	60
	Vergleich der Ergebnisse der Clustermodelle mit den Model- len für die QM/MM-Einbettung	65
	Vergleich der Ergebnisse mit dem Experiment	67
4.1.5	Schlussfolgerungen	68
4.2	Stabilitätsuntersuchungen verschiedener Modelle	70
4.2.1	Einführung	70
4.2.2	Modelle und Methoden	71
	Modelle	71
	Methoden	72
4.2.3	Ergebnisse und Diskussion	75
	DFT-Clusterberechnungen	75
	Einbettungsrechnungen	78
4.2.4	Schlussfolgerungen	84
5	Die Oxidative Dehydrierung von Propan zu Propen	87
5.1	Einführung	87
5.2	Modelle und Methoden	89
5.2.1	Modelle	89
	Clustermodelle	89
	Modelle für die QM/MM-Einbettungsrechnungen	90
	Modelle für die DFT-Rechnungen unter periodischen Rand- bedingungen	90
5.2.2	Methoden	91
	QM/MM-Rechnungen	91
	Behandlung der organischen Komponenten im Kraftfeldteil der QM/MM-Berechnungen	91
	DFT-Rechnungen mit periodischen Randbedingungen	92
5.3	Ergebnisse	93
5.3.1	Untersuchung der ODP mit QM/MM-Einbettungsmodellen	93
5.3.2	Untersuchung der Redoxreaktionen an unterschiedlichen Mo- dellen	100
	Vergleich der Clusterergebnisse mit pbc-DFT und QM/MM- Einbettungsrechnungen	100
	Der Einfluss der Beladung	102
5.4	Diskussion	110

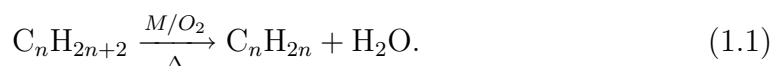
5.4.1	Vergleich der Clusterresultate mit den pbc-DFT- und Einbettungsrechnungen	110
5.4.2	Der Einfluss der Beladung	111
5.5	Schlussfolgerungen	112
6	Die partielle Oxidation von Methanol zu Formaldehyd	115
6.1	Einführung	115
6.2	Modelle und Methoden	117
6.2.1	Modelle	117
	Clustermodelle	117
	Modelle für die QM/MM-Einbettung	118
6.2.2	Methoden	118
	DFT-Clusterberechnungen	118
	QM/MM-Rechnungen	118
6.3	Ergebnisse	119
6.3.1	Die Adsorption von Methanol am QM/MM-Modell ADD 1 L	119
6.3.2	Die Reaktion von CM2 und Methanol	124
6.3.3	Die Reaktion von Methanol zu Formaldehyd am Modell CRI L	131
6.3.4	Die Reaktion des Clusteranions CM3 mit Methanol	137
6.4	Diskussion	140
6.4.1	Die Rolle der gespannten SiO ₂ Si-Ringe für die Reaktion . .	140
6.4.2	Die Oxidation von Methanol in den Modellen CM2 und CM1 im Vergleich	140
6.4.3	Die Oxidation von Methanol in den Modellen CM1 und CRI L im Vergleich	141
6.4.4	Die Oxidation von Methanol am Clusteranion CM3	143
6.5	Schlussfolgerungen	144
7	Schlussbemerkungen	145
	Literaturverzeichnis	149
	Anhang A - Strukturdaten	165
	Anhang B - Übersicht über die Frequenzrechnungen	199
	Abkürzungen	201

Kapitel 1

Einleitung

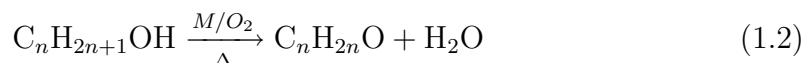
Die oxidative Dehydrierung (ODH) von kurzkettigen Alkanen, insbesondere Ethan und Propan, zu Alkenen ist eine potentiell vielversprechende, aber bisher industriell nicht angewendete Reaktion. Insbesondere als Alternative zu fossilen Rohstoffen bei der Gewinnung von Alkenen könnte die ODH zukünftig Bedeutung erlangen, denn der Bedarf an Alkenen als Ausgangsprodukt industrieller chemischer Synthesen, hierbei besonders Propen für die Produktion von Polypropylen [1], kann nicht ausschließlich aus natürlichen Quellen wie Erdgas gedeckt werden.

Die chemische Reaktionsgleichung für die Konversion von Alkanen zu Alkenen lässt sich wie folgt formulieren:



Ein Alkan reagiert in Gegenwart eines Katalysators M und Sauerstoff zu Alken und Wasser. Bisher wird die ODH für die Konversion von Ethan oder Propan zwar noch nicht kommerziell angewendet [2], aber die über 200 Veröffentlichungen seit Anfang der Neunziger Jahre des letzten Jahrhunderts, zeigen das große Interesse an einer industriellen Anwendung.

Eng verwandt mit der ODH von Alkanen ist die partielle Oxidation von Alkoholen zu Aldehyden, die sich mit der Reaktionsgleichung



ausdrücken lässt. Ein primärer Alkohol reagiert in Anwesenheit eines Katalysators M und Sauerstoff zu einem Aldehyd und Wasser. Neben der potentiellen industriellen Anwendung ist es die Verwandtschaft mit der ODH, die diese Reaktionen für die Forschung interessant machen. Da Alkohole protisch sind, wird diese Reaktion durch Adsorption einer Methoxyspezies und nicht durch direkte CH-Aktivierung wie bei der ODH eingeleitet. Das Produkt dieses ersten Reaktionsschrittes lässt

sich teilweise experimentell abfangen und kann bei der Untersuchung des reaktiven Zentrums helfen. Hinzu kommt, dass sich auch die Produkte der Gesamtreaktion chemisch gut nachweisen lassen, etwa durch IR-Spektroskopie.

Sowohl für die ODH als auch für die Oxidation von Alkoholen ist Vanadiumoxid ein möglicher Katalysator. Die Eigenschaften des Elementes Vanadium lassen sich in den eingängigen anorganischen Lehrbüchern finden (etwa [3]): Das Metall Vanadium steht in der V. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente und hat die Ordnungszahl 23. Es hat die Elektronenkonfiguration $[\text{Ar}] 3d^3 4s^2$ und tritt in seinen Verbindungen insbesondere in den Oxidationsstufen +5, +4, +3 und +2 auf, wobei hierbei die fünf- und die vierwertige Stufe die bedeutendsten sind. Die Vielfalt der Oxidationsstufen bedingt auch die Bedeutung als Oxidationskatalysator.

Neben der Verwendung für metallurgische Zwecke, insbesondere als Stahlzusatz, wird Vanadium deswegen auch in katalytischen Anwendungen vielfältig eingesetzt. So werden lösliche Komplexe des Vanadiums in organischen Prozessen wie der Ethylenpolymerisation als homogene Katalysatoren verwendet. Insbesondere Vanadiumoxide werden aber auch als heterogene Katalysatoren eingesetzt, etwa bei industriell bedeutsamen Prozessen wie der Schwefelsäureproduktion, der Rauchgasentstickung oder als Hydrierungskatalysatoren.

Heterogene Katalyse bedeutet, dass der Katalysator sich in einer anderen Phase befindet als mindestens einer der Reaktanden und das Produkt. In industriellen Anwendungen liegen heterogene Katalysatoren meist in fester Phase vor und haben eine möglichst große Oberfläche, an der die Reaktion ablaufen kann. Die Reaktanden liegen normalerweise in Gasphase vor. Trotz der immensen Bedeutung für die Industrie werden die meisten heterogen katalysierten Prozesse noch nicht im Detail verstanden. Dies wäre allerdings von großem Interesse, denn die Kenntnis über die Elementarschritte der Reaktionen würde eine gezielte Entwicklung besserer Katalysatoren erlauben. Dieses Ziel des rationalen Katalysatordesigns ist wegen der Komplexität des Problems eine extrem schwierige Aufgabenstellung: Struktur der aktiven Zentren, Katalysatorstabilität, Herstellung und Aufarbeitung usw. haben alle Auswirkungen auf die Güte des Katalysators [4]. Rationales Katalysatordesign hat aber gegenüber der üblichen Trial-and-Error-Methode oder den High-Throughput-Methoden der kombinatorischen Chemie den Vorteil, klare Funktionszusammenhänge zu verwenden und ist somit diesen Methoden, die Zufall und Stochastik ausnutzen, im Allgemeinen überlegen.

Das Verständnis der Funktionszusammenhänge heterogener Katalysatoren bekommt oftmals noch eine weitere Dimension der Komplexität: Viele Katalysatoren werden

heute nicht mehr als sogenannte Bulk-katalysatoren im Block eingesetzt. Vielmehr werde oft so genannte Trägerkatalysatoren verwendet, bei denen das katalytisch aktive Metalloxid auf einem Trägermaterial aufgebracht worden ist. Vorteile dieser Trägerung sind zunächst einmal eine Vergrößerung der aktiven Oberfläche und eine bessere mechanische Belastbarkeit des Katalysators. Hinzu kommt eine wirtschaftliche Komponente: Die Verwendung eines Trägermaterials erlaubt es nur einen Bruchteil des Katalysators zu verwenden, der in einem Bulk-katalysator benötigt werden würde. Bedenkt man die Preise von Metallen und Metalloxiden, ist eine wirtschaftliche Anwendung einer katalytischen Reaktion oft nur deswegen möglich. Bei Vanadiumoxiddkatalysatoren sind TiO_2 , ZrO_2 , CeO_2 , Al_2O_3 oder SiO_2 übliche Trägermaterialien. Einen guten Überblick über Vanadiumoxide in ihrer Rolle als Trägerkatalysatoren gibt ein Artikel von Weckhuysen und Keller [5].

Wir wissen heute, dass die Bedeutung des Trägermaterials nicht nur in der Erhöhung der spezifischen Oberfläche des Katalysatorteknik und einer größeren mechanischen Belastbarkeit liegt, sondern, dass der Träger direkten Anteil an der Reaktivität des Gesamtkatalysators hat. Dieser Trägereffekt kann sowohl Aktivität als auch Selektivität eines Katalysators beeinflussen. Die genaue Ursache des Trägereffekts wird nach wie vor nicht komplett verstanden. Die Oberflächen der Systeme, die in den industriellen heterogen katalysierten Prozessen eingesetzt werden, sind mikroskopisch zu komplex, um direkt untersucht zu werden, denn reale Katalysatoroberflächen sind amorph und nicht kristallin.

Trotzdem werden bei experimentellen Untersuchungen zur Katalyse oft Modellsysteme wie etwa Metalloxide auf ultradünnen Metallfilmen eingesetzt, die unter Bedingungen des Ultrahochvakuums (UHV) untersucht werden [6]. Aus solchen Experimenten können viele wichtige Erkenntnisse gewonnen werden, doch zwischen realen Bedingungen in der Katalyse und experimentellen Bedingungen bei der Untersuchung bleiben Differenzen: Den Unterschied zwischen den Ergebnissen durch Untersuchung vereinfachter Modellsysteme anstelle von realen Katalysatoren bezeichnet man als "material gap" und den Unterschied zwischen den Ergebnissen von Experimenten unter UHV-Bedingungen anstelle bei Umgebungsdruck bzw. den Drücken, die bei industriellen Anwendungen verwendet werden, als "pressure gap".

Eine Alternative und Ergänzung zu Experimenten sind Untersuchungen mit Hilfe der computerunterstützten theoretischen Chemie. Durch methodische Verbesserung und durch die stetig zunehmende Leistungsfähigkeit moderner Computersysteme können zunehmend größere und komplexere Systeme untersucht werden. Insbesondere die Dichtefunktionaltheorie [7–11] hat in letzten Jahrzehnten auch für

chemische Fragestellungen zunehmend an Bedeutung gewonnen.

In der vorliegenden Arbeit wurden quantenmechanische Methoden zur Untersuchung von Fragestellungen der heterogenen Katalyse, speziell der ODH von Propan zu Propen und der partiellen Oxidation von Methanol zu Formaldehyd, mit Hilfe von geträgerten Vanadiumoxidkatalysatoren verwendet. Sie ist als Beitrag zur Forschung des Sonderforschungsbereichs (SFB) 546 „Struktur, Dynamik und Reaktivität von Übergangsmetalloxid-Aggregaten“ der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) zu verstehen. Entsprechend der Themenstellung des SFB liegt der inhaltliche Fokus der Arbeit neben der Reaktivität auch auf den Strukturen geträgerter Vanadiumoxidkatalysatoren. Als Trägermaterial wurde ausschließlich Siliziumdioxid untersucht, um auf bestehende Erfahrungen der Arbeitsgruppe Sauer im Forschungsfeld der Zeolithe und des Siliziumdioxids als Trägermaterial aufzubauen. Die reale Struktur der amorphen Oberflächen sind zwar nicht bekannt, aber für SiO_2 als Trägermaterial existieren verschiedene Strukturen wie die etwa (111)- und die (100)-Oberfläche des β -Cristobalits, die aufgrund ihrer Eigenschaften wie etwa Brechungsindex und Dichte, als gute Modelle gelten [12]. Dennoch ist es notwendig, eine Bandbreite von Strukturen zu untersuchen, um anhand der Eigenschaften, die von der jeweiligen Struktur abhängig sind, dann Rückschlüsse auf die lokale Umgebung des aktiven Zentrums ziehen zu können.

Methodisch gesehen sollen zwei Ansätze verfolgt werden: Die Berechnung von Clustermodellen mit Hilfe von DFT und die QM/MM-Hybridmethode. Wie bereits beschrieben, ist die Ermittlung der Strukturen von aktiven Zentren bei geträgerten Katalysatoren generell schwierig. Aus diesem Grund hat die Untersuchung von molekularen Clustern als Modellen für Katalysatorzentren große Bedeutung. Solche Cluster befinden sich an der Schnittstelle zwischen Molekülchemie und Festkörperchemie und haben dadurch insbesondere für theoretische Untersuchungen viele Vorteile: Durch die Wahl eines geeigneten Clustermodells können mögliche Bindungssituationen auf der eigentlichen Trägerkatalysatoroberfläche simuliert werden. Die Elementarprozesse einer tatsächlichen Reaktion können berechnet und die Ergebnisse auf ihre Übereinstimmung mit experimentellen Daten überprüft werden. Cluster haben zusätzlich den Vorteil, dass sie endlich und vergleichsweise klein sind und somit auch aufwendige *ab initio*-Berechnungen, die über die Hartree-Fock-Methode hinausgehen, an ihnen durchgeführt werden können. Experimentell gibt es einerseits die Möglichkeit, klassische Gasphasencluster zu untersuchen, aber auch die Beschäftigung mit molekulare Clustern als homogene Katalysatoren ist möglich. Als Oxovanadiumverbindungen wurden hierfür bereits Silsesquioxan- [13] und Calixarenverbindungen [14–16] von Limberg et al. unter-

sucht. Da bereits Clusterrechnungen für die partielle Oxidation von Methanol zu Formaldehyd an Modellen für Vanadiumoxid geträgert auf SiO_2 [17, 18] vom Autor durchgeführt wurden, kann in dieser Arbeit auf diesem Wissen aufgebaut und es weiter vertieft werden. Als zweite Methode soll die QM/MM-Hybridmethode verwendet werden, bei der die Oberfläche in zwei Teile eingeteilt wird. Das aktive Zentrum der Katalyse wird dabei durch DFT und die chemische Umgebung durch interatomare Potentialfunktionen beschrieben. Eine nähere Beschreibung der Methode wird in Kapitel 2.3 gegeben. Diese Methode wurde bisher noch nicht für die Beschreibung der ODH von Propan oder der Methanoloxidation an Vanadiumoxidträgerkatalysatoren verwendet. Erste Aufgabe war es daher, die Methode auf die Problemstellung zu erweitern und geeignete Modelle zu entwickeln.

Im Bezug auf die Methode gilt es zu klären, ob die QM/MM-Einbettung für die untersuchten Probleme geeignet ist, also zu untersuchen, welche Vorteile gegenüber den Clusterrechnungen bestehen, aber auch welche Beschränkungen vorliegen. Wichtig ist die Frage, ob der zusätzliche Aufwand der Einbettung vertiefte Erkenntnisse im Vergleich zu reinen Clusterrechnungen bringt. Es gilt ferner die Unterschiede, die sich möglicherweise zwischen den Methoden ergeben, zu untersuchen und zu erklären.

Um die oben beschriebenen Fragen zu beantworten, ist die Arbeit wie folgt gegliedert: Im zweiten Kapitel werden zunächst die wesentlichen Methoden, die in dieser Arbeit eingesetzt wurden, vorgestellt. Als erstes erfolgt eine kurze Vorstellung der Dichtefunktionaltheorie (DFT), gefolgt von der Vorstellung der Shell-Model-Potential-Methode. Beide Ansätze werden in der darauf präsentierten QM-POT-Methode vereint. Abschließend wird der Broken-Symmetry-Ansatz erläutert. Im dritten Kapitel werden die verwendeten Modellsysteme, sowohl reine Clustermoleküle als auch eingebettete Cluster, vorgestellt. Im vierten Kapitel erfolgt dann eine Betrachtung der Strukturen der Modelle und ihrer Schwingungseigenschaften. Die Schwingungsspektroskopie ist eine der wichtigsten Methoden zur Strukturaufklärung an Oberflächen und eine Übereinstimmung zwischen simulierten und experimentell bestimmten Spektren ist ein wichtiges Indiz für die Relevanz der vorgeschlagenen Modelle. Umgekehrt ist die Zuordnung experimenteller Banden zu einer Oberflächenstruktur ein schwieriges und fehleranfälliges Unterfangen. Hier kann die Simulation verschiedenster Strukturen wertvolle Erkenntnisse liefern. Im zweiten Teil des vierten Kapitels werden einzelne Modellsysteme auf ihre Stabilität gegenüber Sauerstoff und Wasser untersucht und Phasendiagramme

präsentiert. Diese Studien helfen zu entscheiden, in welcher Form ein Katalysator unter experimentellen Bedingungen vorliegen könnte. Im fünften Kapitel soll dann die Reaktivität der Modellsysteme bei der ODH von n-Propan zu n-Propen untersucht werden. Hierbei werden unterschiedliche Methoden, unterschiedliche Modelle und unterschiedliche Beladungen mit Vanadium untersucht. Im sich anschließenden sechsten Kapitel ist dann die partielle Oxidation von Methanol zu Formaldehyd Thema. Es wird die Rolle von gespannten SiO_2Si -Ringen untersucht, ebenso wird der Einfluss der Beladung auch für diese Reaktion thematisiert. Des Weiteren werden Cluster und Einbettungsrechnungen verglichen und die Reaktion am Gasphasenanion $\text{V}(\eta_2\text{-O}_2)(\text{O})_2^-$ untersucht. Die Arbeit schließt mit einer Zusammenfassung der gesamten Arbeit und einem Ausblick darüber hinaus.

Kapitel 2

Methoden

2.1 Die Dichtefunktionaltheorie

Die Dichtefunktionaltheorie (DFT) ist in den letzten Jahren zu einer Standardmethode der computerunterstützten theoretischen Chemie geworden, die für eine Vielzahl chemischer Probleme erfolgreich angewendet worden ist. Auch in dieser Arbeit wird die DFT für Cluster- und Einbettungsrechnungen benutzt, daher werden im folgenden die Grundgedanken der DFT kurz vorgestellt. Für eine ausführliche Herleitung aller Gleichungen sei auf die einschlägigen Lehrbücher verwiesen (etwa [10, 11]).

Alle chemischen Eigenschaften eines Systems lassen sich mit Hilfe der Schrödingergleichung quantenchemisch beschreiben. Sie lautet in ihrer nicht-relativistischen, zeitunabhängigen Formulierung für die Elektronen eines Systems, also nach Anwendung der Born-Oppenheimer-Näherung [19]:

$$\hat{H}_e(\mathbf{x}; \mathbf{R})\Psi_e(\mathbf{x}; \mathbf{R}) = E_e\Psi_e(\mathbf{x}; \mathbf{R}). \quad (2.1)$$

Der Hamiltonoperator \hat{H} der Schrödingergleichung kann mit Hilfe der Elektronendichte definiert und damit die Gleichung gelöst werden. Die Elektronendichte $\rho(\mathbf{r}_1)$ ist als die Wahrscheinlichkeit definiert, eines der N Elektronen im Volumenelement $d\mathbf{r}_1$ anzutreffen. Sie ist eine Observable des Systems und als solche messbar. Für $\rho(\mathbf{r}_1)$ gilt:

$$\rho(\mathbf{r}_1) = N \int \dots \int |\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)|^2 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N. \quad (2.2)$$

Das Integral der Gesamtelektronendichte über den ganzen Raum ist N , die Zahl aller Elektronen.

$$\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N. \quad (2.3)$$

Das erste Hohenberg-Kohn-Theorem [7] besagt, dass ein externes Potential $V(\mathbf{r})$

bis auf eine additive Konstante eindeutig durch die Elektronendichte $\rho(\mathbf{r})$ beschrieben wird. Da aber mit $V(\mathbf{r})$ und N der Hamiltonoperator festgelegt ist, bedeutet diese Erkenntnis nichts anderes, als dass mit $\rho(\mathbf{r})$ die Grundzustandswellenfunktion und somit auch alle Eigenschaften des Systems bestimmt sind. Damit ist die Formulierung des elektronischen Problems mit Hilfe der Elektronendichte äquivalent zu der Formulierung durch eine Wellenfunktion. Dank des zweiten Hohenberg-Kohn-Theorems [7] wissen wir, dass auch für die Energie als Funktional der Dichte das Variationsprinzip gilt, d.h. die Energie $E(\rho_T)$, die zu einem System mit einer beliebigen Versuchsichte ρ_T gehört, ist stets größer als die Energie $E(\rho_0)$ des Systems mit exakter Grundzustandsdichte. In Analogie zur Hartree-Fock-Methode lässt sich nun ein iteratives Verfahren zur Minimierung dieser Energie mit Hilfe der Kohn-Sham-Methode [8] formulieren. Hierbei werden, ganz analog zu dem Vorgehen der Hartree-Fock-Methode, bei der Einelektronenwellenfunktionen eingesetzt werden, Einelektronendichten verwendet. Ziel ist die Lösung der Kohn-Sham-Gleichungen:

$$\hat{f}^{KS}\phi_i = \epsilon_i\phi_i. \quad (2.4)$$

Hierbei ist \hat{f}^{KS} der Kohn-Sham-Operator, ϕ_i das Kohn-Sham-Orbital des i -ten Elektrons und ϵ_i die Orbitalenergie. Der Kohn-Sham-Operator setzt sich als Summe aus dem kinetischen Operator der nicht-wechselwirkenden Elektronen (erster Summand), dem Coloumb-Operator (zweiter Summand), dem Kern-Elektron-Wechselwirkungspotential (dritter Summand) und dem sogenannten Austausch-Korrelationspotential V_{XC} zusammen:

$$\hat{f}^{KS}(\mathbf{r}_1) = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 + \int \frac{\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}}d\mathbf{r}_2 - \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{1A}} + V_{XC}. \quad (2.5)$$

Der Ausdruck des exakten Austausch-Korrelationspotential ist nicht bekannt. Wäre er bekannt, so wäre das elektronische Problem exakt gelöst. In der Praxis verwendet man deswegen Austausch-Korrelations-Funktionale, deren Ableitung nach der Dichte das Austausch-Korrelationspotential beschreiben soll. Sie alle beruhen auf verschiedenen empirisch bzw. theoretisch begründeten Näherungen zur Beschreibung des Modells des uniformen Elektronengases. Da die DFT durch die Verwendung dieser Funktionale keine reine *ab initio*-Methode ist, in der nur Naturkonstanten verwendet werden, spricht man bei ihr auch von einer *first principles*-Methode, also einer Methode, die ausschließlich auf den grundlegenden Gesetzen der Physik beruht. Bei den Austausch-Korrelations-Funktionalen unterscheidet man mehrere generelle Arten: Die Funktionale nach dem Modell der Lokalen Dichte (LDA, local density approximation), die sogenannten GGA-Funktionale, wobei

GGA für Generalized Gradient Approximation steht, davon abgeleitet meta-GGA-Funktionale und schließlich Hybrid-Funktionale.

Im Gegensatz zur Hartree-Fock-Methode wird in der DFT die Korrelationsenergie in Form der Austausch-Korrelations-Funktionale genähert berücksichtigt. Trotzdem ist die DFT-Methode nicht aufwendiger als die Hartree-Fock-Methode.

2.2 Shell-Model-Potentiale

Bei der Beschreibung anorganischer Festkörper, die ganz oder teilweise ionischen Charakter haben, gibt es verschiedene Möglichkeiten, diese durch interatomare Potentialfunktionen zu simulieren. Eine besonders erfolgreiche Methode ist die Shell-Model-Potential-Methode nach Dick und Overhauser [20]. Bei dieser Methode werden die Ionen nicht nur durch positiv geladene Kerne (cores), sondern auch durch negativ geladene, masselose Hüllen (shells) dargestellt. Cores und shells sind durch einen harmonisches Potential miteinander verbunden. Die Ladung der Ionen wird oft durch Formalladungen oder durch Ermittlung des elektrostatischen Potentials, beispielsweise durch *first principles*-Rechnungen, bestimmt. In den meisten Anwendungen beschränkt sich die Definition von shells auf die Anionen, während die Kationen ausschließlich durch den core repräsentiert werden. Der Gesamtenergiedruck eines Shell-Model-Potentials setzt sich dann wie folgt zusammen:

$$E_{Pot} = E^{Coloumb} + E^{core-shell} + E^{Abstossung} + E^{DreiKörper}. \quad (2.6)$$

Der erste Term ist die paarweise Wechselwirkungen aller Ladungen, sowohl cores als auch shells, und ist definiert als

$$E^{Coloumb} = \sum_{i,j} \frac{q_i q_j}{r_{ij}}, \quad (2.7)$$

wobei q_i und q_j die jeweilige Ladungen und r_{ij} der Abstand zwischen ihnen ist.

Der zweite Term läuft über alle Atome, die eine shell besitzen. Er repräsentiert die Wechselwirkung zwischen core und shell als harmonisches Potential:

$$E^{core-shell} = \sum_i k_i r_i^2, \quad (2.8)$$

wobei k_i die Kraftkonstante des jeweiligen Ions und r_i der Abstand zwischen core und shell ist.

Der dritte Term ist die kurzreichweitige Wechselwirkung zwischen shells und Kationen, die physikalisch durch die Elektronenabstoßung verursacht wird. $E^{Abstossung}$

wird durch eine repulsive Funktion, beispielsweise ein Buckingham-Potential definiert

$$E^{Abstossung} = \sum_{k,l} A_{kl} \exp^{-\frac{r_{kl}}{\rho_{kl}}} - Cr^{-6}. \quad (2.9)$$

Der Abstand zwischen shell und core ist dabei durch r_{kl} gegeben. A_{kl} und ρ_{kl} ergeben sich aus den Parametern der jeweiligen Ionen. Der zweite Summand in Gleichung 2.9 ist ein optionaler Parameter, der die Dispersion beschreibt und attraktiv wirkt. C ist ebenfalls ein ionenspezifischer Parameter.

Der letzte Energieanteil ist $E^{DreiKörper}$. Hierbei handelt es sich um ein winkelabhängiges harmonisches Potential, das einer Struktur, die aus tetraedrischen Atomen aufgebaut ist, eine größere Rigidität vorgibt. Für ein rein ionisches System hat dieser Term keine Bedeutung, wohl aber für partiell kovalente Systeme wie SiO_2 , das in dieser Arbeit betrachtet werden soll. Der Term $E^{DreiKörper}$ ist definiert als

$$E^{DreiKörper} = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j,k} k_i (\theta_{ijk} - \theta_{Ref})^2. \quad (2.10)$$

Hierbei sind j und k die Indizes aller an das tetraedrische Ion gebundenen Ionen, k_i die Federkonstante der jeweiligen Ionentypen, θ_{ijk} der vorliegende Winkel und θ_{Ref} der Referenzwinkel, der in einem tetraedrischen System üblicherweise 109.47° beträgt.

2.3 Die QM-POT-Methode

Die Anwendung von *ab initio* oder *first principles*-Methoden ist aufgrund ungünstiger Skalierung des Rechenaufwands mit der Systemgröße trotz steigender Leistung von Computersystemen auch auf absehbare Zeit nicht für alle chemisch interessanten Systeme voll möglich. Deswegen ist die Strukturoptimierung der meisten Biomoleküle wie etwa Enzymen und Proteinen oder auch komplexer Oberflächen aus dem Bereich der Oberflächenchemie, bei denen hunderte von Atomen berücksichtigt werden müssen, auch heute noch keine Standardprozedur.

Bei vielen Systemen kann man sich allerdings das Modell des aktiven Zentrums zu Nutze machen, das davon ausgeht, dass die eigentlich chemisch relevanten Prozesse nur an einem oder wenigen aktiven Zentren im System stattfinden und der Rest des Systems lediglich als geeignete Umgebung dient. Deswegen liegt der Gedanke nahe, eben nicht das gesamte System mit Hilfe quantenmechanischer (QM) Methoden zu beschreiben, sondern lediglich diesen „aktiven Teil“ des Systems. Die „passive Umgebung“ kann dann durch einfachere, parametrisierte interatomare Potentialfunktionen (MM) beschrieben werden, etwa den klassischen Kraftfeldern organischer

Moleküle oder Shell-Model-Potential-Funktionen anorganischer Festkörper. Dieser Gedanke ist in den sogenannten quantenmechanischen-molekülmechanischen Hybridmethoden (QM/MM-Hybridmethoden) realisiert. In dieser Arbeit soll keine vollständige Übersicht über das Thema gegeben werden, für solche Darstellungen sei auf aktuelle Übersichtsartikel verwiesen [21, 22].

In den vergangenen Jahren ist die Anzahl an Anwendungen von QM/MM-Methoden stetig gestiegen, eine Auswahl solcher Anwendungen findet sich in der Literatur [22, 23]. Der Gedanke der QM/MM-Methoden lässt sich auch mit unterschiedlichen QM-Methoden kombinieren, so kann man mit Hilfe von MP2/DFT-Hybridrechnungen etwa Dispersionseffekte in ausgedehnten Systemen wie Zeolithen beschreiben [24, 25].

Eine spezielle QM/MM-Hybridmethode ist die quantenmechanische interatomare Potentialfunktionen-Methode, kurz QM-POT-Methode, die sich in einigen Punkten von anderen gängigen QM/MM-Methoden, insbesondere der Definition der Linkatome, unterscheidet. Die QM-POT-Methode teilt ein System S in zwei Teile ein: Einen inneren Teil I , der mit Hilfe quantenmechanischer Methoden beschrieben wird, und einen Teil U , der die Umgebung durch interatomare Potentialfunktionen beschreibt. Eine schematische Darstellung der Aufteilung des chemischen Systems ist in Abbildung 2.1 gezeigt.

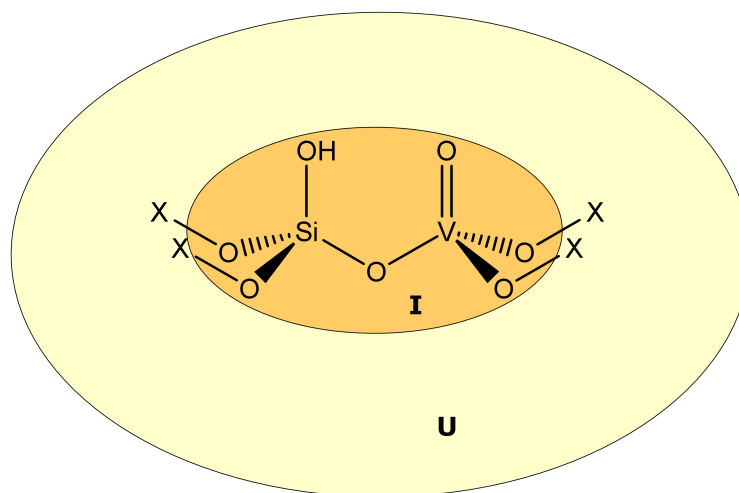


Abbildung 2.1: Chemisches System S in der QM-POT-Methode.

Die Gesamtenergie des Systems setzt sich dann aus der Energie des inneren Teils I , des äußeren Teils U und eines Wechselwirkungsterms zwischen innerem und äußerem Teil I - U zusammen.

$$E_{QM-Pot}(S) = E_{QM}(I) + E_{Pot}(U) + E(I - U) \quad (2.11)$$

bzw.

$$E_{QM-Pot}(S) = E_{QM}(I) + E_{Pot}(U) + E_{Pot}(I - U), \quad (2.12)$$

wenn gilt, dass die Wechselwirkung zwischen innerem und äußerem Teilsystem ausschließlich auf dem Level der interatomaren Potentialfunktiontionen beschrieben wird. Mit der Überlegung, dass

$$E_{Pot}(S) = E_{Pot}(U) + E_{Pot}(I) + E_{Pot}(I - U) \quad (2.13)$$

ist, kann man Gleichung 2.12 umschreiben zu

$$E_{QM-Pot}(S) = E_{QM}(I) + E_{Pot}(S) - E_{Pot}(I), \quad (2.14)$$

einer Formulierung, die als Subtraktionsschema bekannt ist.

Oft ist es notwendig bei der Definition von I Bindungen zu brechen. Diese ungesättigten Bindung, die man *dangling bonds* nennt, werden durch die Einführung so genannter Linkatome L gesättigt, die bewirken, dass aus dem künstlichen inneren Teil ein chemisch wohl definierter Cluster C wird, für den gilt $C = I + L$. Mit der Einführung der Linkatome L gehen sie auch in die Energiebeschreibung des Gesamtsystems ein:

$$\begin{aligned} E_{QM-Pot}(S) = & \underbrace{E_{QM}(C) + E_{Pot}(S) - E_{Pot}(C)}_{E_{QM-Pot}(S,L)} \\ & \underbrace{-E_{QM}(L) - E_{QM}(L - I) + E_{Pot}(L) + E_{Pot}(L - I)}_{\Delta}. \end{aligned} \quad (2.15)$$

Je besser das interatomare Potential das quantenmechanische Potential der Linkatome und ihrer Wechselwirkung mit I wiedergibt, um so geringer wird Δ werden, d.h. um so exakter gilt

$$E_{QM-Pot}(S) = E_{QM}(C) + E_{Pot}(S) - E_{Pot}(C). \quad (2.16)$$

Da diese Formulierung jedoch im Allgemeinen nicht exakt gilt, darf die Position der Linkatome nicht frei optimiert werden, weil sie sonst die erste und höhere Ableitungen der Energie nach den Kernkoordinaten verändert würde, was zu Diskontinuitäten bei den Ableitungen führen würde. Als Beschränkung der Atome wird in der QM-POT-Methode eine Formulierung in kartesischen Koordinaten benutzt.

Soll die Bindung zwischen einem Atom A des inneren Teils und einem Atom B des äußeren Teils gebrochen werden, so wird ein Linkatom L eingeführt, für dessen Position gilt:

$$\mathbf{L} = \mathbf{A} + g(\mathbf{B} - \mathbf{A}), \quad (2.17)$$

wobei g der Quotient der Atomabstände $A - L$ und $A - B$ ist, also

$$g = \frac{|A - L|}{|A - B|}. \quad (2.18)$$

Die Linkatome liegen also alle entlang der gebrochenen Bindungen, der Abstand $|A_i - L_i|$ ist ein konstanter Wert.

Für die vorliegende Arbeit hat die Wahl der QM-POT-Methode entscheidende Vorteile gegenüber anderen Ansätzen. Hierbei sind besonders die konsistente Definition von Kräften und Kraftkonstanten für Linkatome zu nennen, die Benutzung von periodischen Randbedingungen und die Möglichkeit, ein Reaktionskraftfeld zur Beschreibung von Übergangszuständen anzuwenden.

2.4 Der Broken-Symmetry-Ansatz

Für DFT-Rechnungen stellen biradikaloide Systeme, wie sie etwa bei den Übergangszuständen der Reduktion von V^V nach V^{IV} oder V^{III} auftreten, ein Problem dar. Die schwach-wechselwirkenden Elektronen biradikaloider Systeme besitzen einen low-spin open-shell Zustand, der nicht durch einen einfachen Eindeterminantenansatz beschreibbar ist.

Noodleman et al. entwickelten allerdings mit dem Broken-Symmetry-Ansatz eine Methode, mit dem solche Zustände näherungsweise beschrieben werden können [26]:

Für einen Heisenberg-Hamiltonoperator eines Systems mit den schwach wechselwirkenden Spins S_A und S_B an den Zentren a und b,

$$\hat{H} = -J_{ab}\hat{S}_A\hat{S}_B, \quad (2.19)$$

wobei $-J_{AB}$ die magnetische Kopplungskonstante ist, ergeben sich die Energieeigenwerte als sogenannte Spinleitern:

$$E(S) = -J_{AB}S(S + 1). \quad (2.20)$$

Ein Triplettzustand \mathbf{T} , der einen Spin $S = 1$ hat, hat somit den Energieeigenwert

$$E_{\mathbf{T}} = -2J_{AB} \quad (2.21)$$

und ein Singulettzustand **S** mit einem Spin $S = 0$ hat den Eigenwert

$$E_{\mathbf{S}} = 0. \quad (2.22)$$

Damit ist dann die Energiedifferenz zwischen **S** und **T**

$$E_{\mathbf{S}} - E_{\mathbf{T}} = 2J_{AB}. \quad (2.23)$$

Noodleman und Case definierten aus lokalisierten Molekülorbitalen einen fiktiven elektronischen Zustand, Broken Symmetry (BS),

$$\Psi_{BS} = a\Psi_S + b\Psi_T, \quad (2.24)$$

der zwischen high- und low-spin-Eigenzuständen liegt [27]. Die Energie dieses Zustands beträgt

$$E_{BS} = a^2 E_S + b^2 E_T, \quad (2.25)$$

wobei gilt, das

$$a^2 + b^2 = 1. \quad (2.26)$$

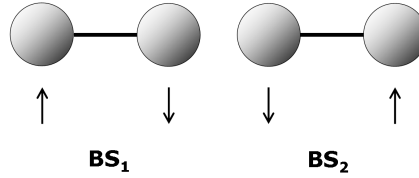


Abbildung 2.2: Die zwei möglichen Lösungen eines Broken-Symmetry-Approachs für $S_z = 0$.

Mit der Wellenfunktion Ψ_{BS} kann der Singulettzustand **S**, mit Spin $S = 0$, $S_z = 0$, als **S'** angenähert werden. Hierbei sind zwei verschiedene Lösungen des Spins möglich: Bei der ersten Lösung **BS₁** ist $S_A = +\frac{1}{2}$ und $S_B = -\frac{1}{2}$, bei der zweiten Lösung **BS₂** ist $S_A = -\frac{1}{2}$ und $S_B = +\frac{1}{2}$ (siehe Abb. 2.2), so dass für die Wellenfunktion von $\Psi_{S'}$ in der Diracschen *bracket*-Schreibweise dargestellt gilt:

$$|\Psi_{S'}\rangle = \frac{|\mathbf{BS}_1\rangle + |\mathbf{BS}_2\rangle}{\sqrt{2(1 + \langle \mathbf{BS}_1 | \mathbf{BS}_2 \rangle)}}. \quad (2.27)$$

Ebenso kann der Triplettzustand **T'**, mit Spin $S = 1$ und der z-Komponente des Spins $S_z = 0$ als

$$|\Psi_{T'}\rangle = \frac{|\mathbf{BS}_1\rangle - |\mathbf{BS}_2\rangle}{\sqrt{2(1 - \langle \mathbf{BS}_1 | \mathbf{BS}_2 \rangle)}} \quad (2.28)$$

aufgefaßt werden. Die Energieerwartungszustände sind dann

$$E_{S'} = \frac{E_{BS} + \langle \mathbf{BS}_1 | \hat{H} | \mathbf{BS}_2 \rangle}{1 + \langle \mathbf{BS}_1 | \mathbf{BS}_2 \rangle} \quad (2.29)$$

und

$$E_{T'} = \frac{E_{BS} - \langle \mathbf{BS}_1 | \hat{H} | \mathbf{BS}_2 \rangle}{1 - \langle \mathbf{BS}_1 | \mathbf{BS}_2 \rangle}. \quad (2.30)$$

Durch Subtraktion, durch die der unbekannte Term $\langle \mathbf{BS}_1 | \hat{H} | \mathbf{BS}_2 \rangle$ entfällt, und Umformen ergibt sich gemäß 2.23

$$E_{S'} - E_{T'} = 2J_{AB} = \frac{2(E_{BS} - E_{T'})}{1 + S_{AB}^2}, \quad (2.31)$$

wobei

$$\langle \mathbf{BS}_1 | \mathbf{BS}_2 \rangle \leq |\langle A | B \rangle|^2 = S_{AB}^2 \quad (2.32)$$

angewendet wurde.

Mit der Gleichung 2.31 ist es jetzt möglich, die Energie $E_{S'}$ zu berechnen (vgl. auch [28]):

$$E_{S'} = \frac{2(E_{BS} - E_{T'})}{1 + S_{AB}^2} + E_{T'}. \quad (2.33)$$

Mit der Beziehung

$$\langle S^2 \rangle_{BS} = 1 - S_{AB}^2, \quad (2.34)$$

kann Gleichung 2.33 auch als

$$E_{S'} = \frac{2E_{BS} - \langle S^2 \rangle_{BS} E_{T'}}{2 - \langle S^2 \rangle_{BS}} \quad (2.35)$$

formuliert werden. Diese Methode wird approximate spin projection (ASP) genannt und wurde in der Vergangenheit schon mehrfach erfolgreich zur Bestimmung der korrekten Zustände in DFT-Rechnungen mit ungepaarten Elektronen, den *Unrestricted Kohn-Sham*-Rechnungen (UKS-Rechnungen) benutzt, beispielsweise in [29–33]. Ebenso wurden bereits verschiedene Übergangszustände bei Reaktionen von V_2O_5 auf SiO_2 mit Methanol [18] und Propan [34] berechnet.

Kapitel 3

Modellsysteme

3.1 Einführung

Siliziumdioxid bietet sich als Trägermaterial für Reaktivitätsstudien an, denn im Vergleich zu anderen Trägern wie TiO_2 , CeO_2 , ZrO_2 oder auch Al_2O_3 hat das $\text{V}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ -Trägersystem eine moderate katalytische Aktivität bei gleichzeitig hohen Selektivitäten [5]. Um sich mit der Reaktivität von Modellsystemen sinnvoll befassen zu können, muss jedoch zunächst sichergestellt sein, dass die untersuchten Modelle die aktiven Zentren realer Katalysatoren nachbilden.

Für das System Vanadiumoxid auf Siliziumdioxid werden drei unterschiedliche Strukturen vorgeschlagen, die alle auf Vanadiumoxiddtetraedern beruhen: Eine monomere, inselartige Struktur der VO_4 -Tetraeder auf der Oberfläche, eine dimerische Struktur mit zwei verbrückten VO_4 -Tetraedern und schließlich eine polymere Struktur von mehreren verbrückten VO_4 -Tetraedern. Bei der monomeren Struktur bestehen drei V-O-Si-Bindungen zum Support, bei verbrückten Systemen zwei oder weniger pro Vanadiumatom. Die drei Strukturen sind in Abbildung 3.1 gezeigt.

Für Al_2O_3 und SiO_2 als Träger wird außerdem noch ein Modell diskutiert, bei dem die $\text{O}=\text{V}(\text{O})_3$ -Tetraeder nur durch eine V-O-Si-Brücke an den Träger gebun-

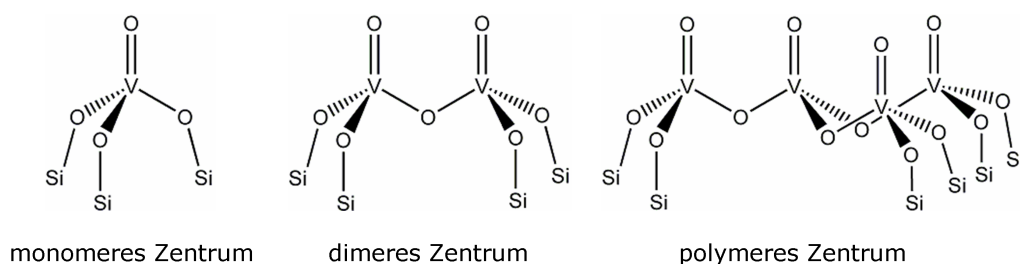


Abbildung 3.1: Die drei diskutierten Strukturen für $\text{V}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$.

den sind. Dieses sogenannte Umbrellamodell wurde in der Literatur insbesondere von van Lingen et. al zunächst für Aluminiumoxid [35, 36] und dann für Siliziumoxid [37, 38] vorgeschlagen.

In diesem Kapitel werden zunächst die Modellstrukturen vorgestellt, die in den folgenden Kapiteln dann bezüglich ihrer strukturellen Eigenschaften und Reaktivitäten untersucht werden.

3.2 Isolierte Clustermodelle

Die Verwendung geeigneter Clustermodelle zur Beschreibung komplexer chemischer Strukturen ist wesentlich für die Aussagekraft der weiteren Untersuchungen. Einerseits müssen die gewählten Modelle so klein sein, dass sie eine effiziente Behandlung ermöglichen, andererseits müssen sie der komplexen Natur des zu untersuchenden Strukturproblems Rechnung tragen.

Zur Simulation der Oberflächen von Vanadiumoxid geträgert auf Siliziumdioxid eignen sich deswegen substituierte polyedrische oligomere Silsesquioxane (POSS) [39]. Die Bindungssituation in der käfigartigen Struktur der POSS ist ähnlich wie in der SiO_2 -Oberfläche. Deswegen wurden sie in der Vergangenheit als Modellverbindungen für SiO_2 -Festkörper benutzt (etwa [40–42]). Ebenso sollten vanadiumsubstituierte POSS geeignetere Modelle für die Vanadiumoxidoberfläche sein als strukturell flexible molekulare Modelle wie etwa $\text{VO}(\text{OSi}(\text{OH})_3)_3$, das in früheren Untersuchungen eingesetzt wurde [43].

Experimentell zugänglich sind vanadiumsubstituierte POSS durch die Reaktion des *closo*-Silsesquioxanes mit VOCl_3 [13, 44]. In diesen substituierten POSS hat eine Vanadylgruppe eine SiOR -Gruppe ersetzt. Gleichzeitig ist sie über drei weitere Sauerstoffatome mit den benachbarten Siliziumatomen verbunden. Durch Austausch von mehr als einer SiOR -Gruppe können auch Oberflächen mit mehreren benachbarten Vanadiumoxidzentren modelliert werden. Auf diese Weise sind der Modellcluster mit einem isolierten Vanadiumzentrum (**CM1**) der Zusammensetzung $\text{VSi}_7\text{O}_{13}\text{H}_7$ und der Modellcluster mit zwei Vanadiumzentren (**CM2**) der Zusammensetzung $\text{V}_2\text{Si}_6\text{O}_{13}\text{H}_6$ entstanden. Neben diesen beiden Clustermodellen, die insbesondere bei der Untersuchung der Reaktionen in den Kapiteln 5 und 6 eingesetzt wurden, sind bei der Untersuchung der Strukturen und Schwingungseigenschaften auch noch weitere Cluster verwendet worden: Zunächst eine modifizierte Variante des Clusters **CM1**, bei der die Terminierung der dem Vanadium benachbarten Siliziumatome durch Hydroxylgruppen erfolgt. Dieser Cluster **mod CM1** hat die Zusammensetzung $\text{VSi}_7\text{O}_{16}\text{H}_7$. Des Weiteren wurde aus dem POSS-

Modell ein Modell **CMU** mit der die Zusammensetzung $\text{VSi}_7\text{O}_{15}\text{H}_9$ entsprechend des Umbrella-Strukturvorschlages generiert. Eine Übersicht der verwendeten Cluster findet sich in Abbildung 3.2. In der Abbildung wird folgende Farbcodierung für die Atome verwendet: Vanadiumatome sind grün, Siliziumatome sind orange, Sauerstoffatome sind rot, Wasserstoffatome sind weiß und Kohlenstoffatome sind grau gezeichnet. Diese Codierung gilt für alle Abbildungen dieser Arbeit.

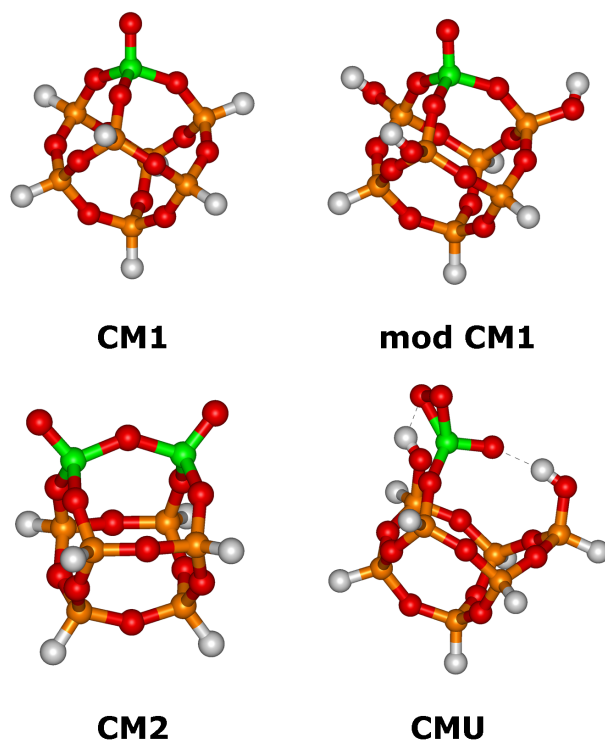


Abbildung 3.2: "Übersicht der verwendeten Cluster.

3.3 Modelle für die QM/MM-Einbettung

Um die Oberflächen von Vanadiumoxid auf Siliziumdioxid als Modellsysteme mit Methoden unter periodischen Randbedingungen zu untersuchen, wurden vier Modelle ausgewählt, die jeweils als Slabs untersucht werden sollen.

3.3.1 Cristobalit (CRI)

Die (111)- und die (100)-Oberfläche des β -Cristobalits gelten als gute Modelle für amorphes Siliziumdioxid, weil Dichte und Brechungsindizes des β -Cristobalits dem realen SiO_2 -Festkörper ähnlich sind [12]. Sie wurden deswegen bereits in anderen theoretischen Untersuchungen als Modelle für Siliziumoberflächen benutzt [45].

Die (100)-Oberfläche ist dabei durch geminale Hydroxylgruppen terminiert, während die (111)-Oberfläche vicinale OH-Gruppen in relativ hoher Konzentration aufweist. Der Abstand zwischen benachbarten Silanolgruppen beträgt nur 5 Å. Die (111)-Oberfläche des β -Cristobalits ist ein gut geeignetes Modell für die Untersuchung, weil es sehr einfach ist, Cluster für die Einbettung zu definieren.

Das untersuchte Slabmodell hat eine Dicke von sechs Siliziumatomlagen bzw. etwa 26 Å und eine hexagonale Struktur. Es wurde eine 4x4-Superzelle mit den Zellparametern $a = b = 20.3$ Å, $c = 55.0$ Å und $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$ gewählt. Wie auch beim Clustermodell wurden sowohl isolierte Vanadiumzentren als auch dimere Vanadiumzentren untersucht.

Modell für isolierte Zentren

Für dieses Modell wird eine 3x3-Superzelle verwendet und eine Silanolgruppe des Cristobalits durch eine Vanadylgruppe ersetzt, so dass die Zelle die Zusammensetzung $\text{VSi}_{191}\text{O}_{400}\text{H}_{31}$ hat (Abb. 3.3). Der Abstand zwischen zwei Vanadiumatomen ist mit 20.2 Å groß, so dass tatsächlich von isolierten Zentren gesprochen werden kann.

In diesem Modell wurden drei unterschiedliche Cluster eingebettet: Der kleinste Cluster **CRI S** besteht aus einem adamantanartigen Käfig, bei dem das Vanadium zentral angeordnet ist. Er hat die Summenformel $\text{VSi}_9\text{O}_{28}\text{H}_{15}$. Der nächst größere Cluster **CRI M** besteht aus zwei seitenverbundenen adamantanartigen Käfigen und hat die Summenformel $\text{VSi}_{13}\text{O}_{38}\text{H}_{19}$. In diesem Cluster sind neben der Vanadylgruppe auch zwei benachbarte Hydroxylgruppen an der Oberfläche enthalten. Der größte Cluster **CRI L** besteht aus vier seitenverbundenen adamantanartigen Käfigen. In ihm sind neben der Vanadylgruppe alle benachbarten Hydroxylgruppen Teil des Clusters. Er hat die Summenformel $\text{VSi}_{21}\text{O}_{58}\text{H}_{27}$. Das Slabmodell und die eingebetteten Cluster sind in Abbildung 3.3 gezeigt.

CRI L wurde außerdem zur Generierung des Umbrellamodells **CRI U** benutzt. Der Cluster von **CRI U** ist in Abbildung 3.4 gezeigt, wobei zur besseren Übersicht nur die Umgebung des reaktiven Zentrums als Kugel-Stab-Modell dargestellt ist. Er hat die Zusammensetzung $\text{VSi}_{21}\text{O}_{60}\text{H}_{29}$.

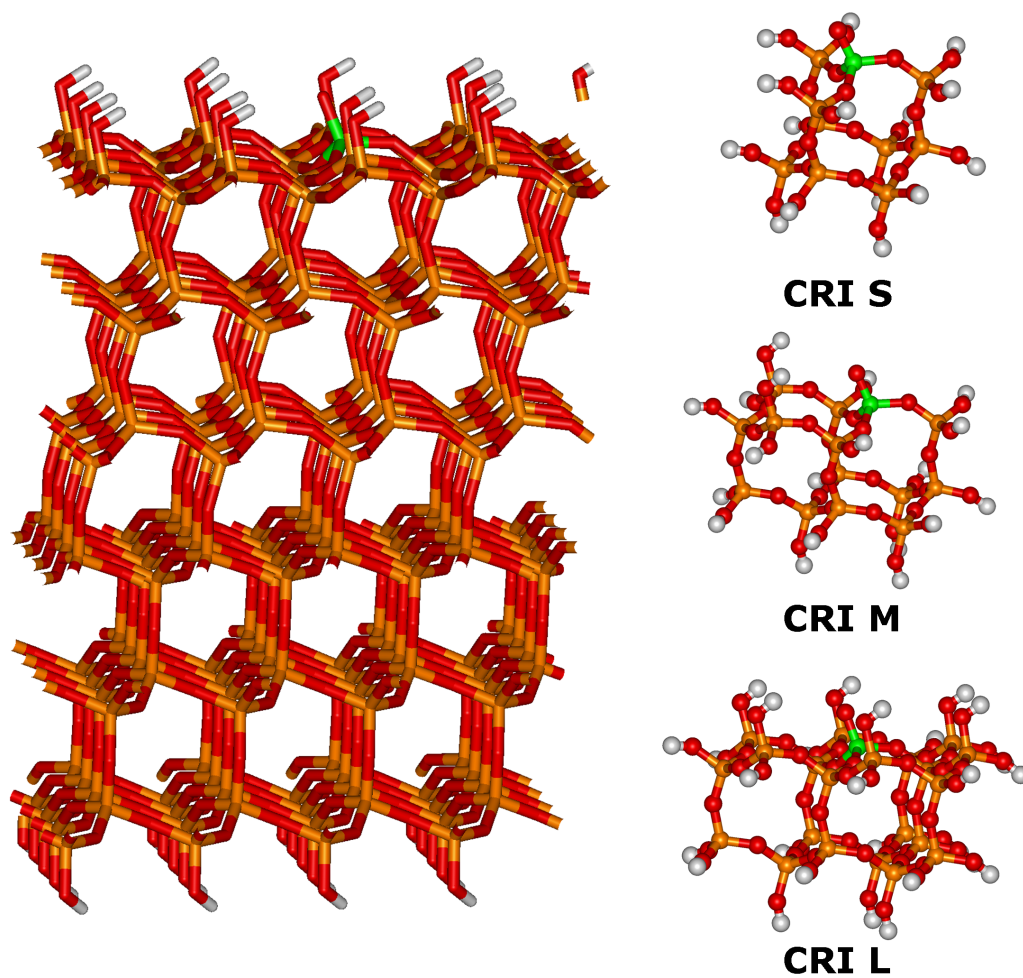


Abbildung 3.3: Slabmodell **CRI** und die eingebetteten Cluster **CRI S**, **CRI M** und **CRI L**.

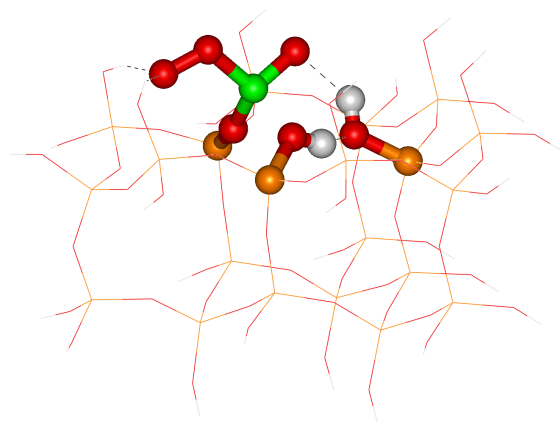


Abbildung 3.4: Der Cluster des Systems **CRI U**.

Modell für dimere Zentren

Um ein Modell mit dimeren Vanadiumzentren zu untersuchen, wurde **CRI** so modifiziert, dass eine dem Vanadiumzentrum benachbarte Silanolgruppe durch eine Vanadylgruppe ersetzt wurde. Da sich aber die drei dem Vanadium benachbarten Siliziumatome an zwei symmetrieinäquivalenten Positionen befinden, wurden zwei Modelle generiert. Im ersten Modell (**CRI V2 a**) wurde eines der beiden Siliziumatome ersetzt, das Sauerstoffbrücken aufweist, die unterhalb des Vanadiumatoms sind. Im zweiten Modell (**CRI V2 b**) wurde das dritte Siliziumatom, das eine Sauerstoffatombrücke auf Höhe des Vanadiumatoms hat, ersetzt. Der schematische Zusammenhang zwischen **CRI**, **CRI V2 a** und **V2 CRI b** ist in Abbildung 3.5 anhand der eingebetteten Cluster dargestellt, wobei in der Abbildung wiederum nur die Umgebung der beiden Vanadiumatome als Kugel-Stab-Modelle hervorgehoben sind.

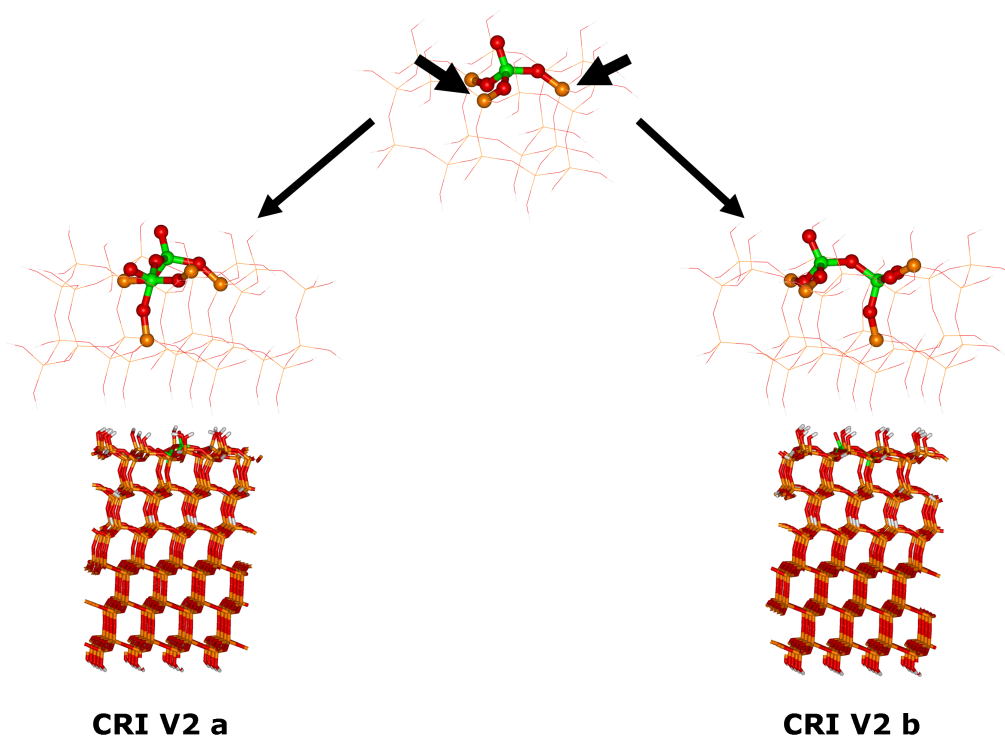


Abbildung 3.5: Schematischer Zusammenhang zwischen **CRI**, **CRI V2 a** und **CRI V2 b**.

Da die direkt benachbarten Siliziumatome keine Hydroxylgruppen tragen, sondern mit allen vier Sauerstoffatomen an die umgebenden Siliziumatome bzw. das Vanadiumatom gebunden sind, musste die Slaboberfläche insgesamt modifiziert werden. Dies führt in beiden Fällen zu einem deutlich größerem eingebettetem

Cluster. Beinhaltete der Cluster von **CRI L** noch 107 Atome, so bestehen die Cluster der beiden Modelle **CRI V2 a** und **CRI V2 b** nun aus 154 Atome (Summenformel jeweils $V_2Si_{31}O_{85}H_{36}$). Die beiden Slabmodelle sind in Abbildung 3.6 gezeigt.

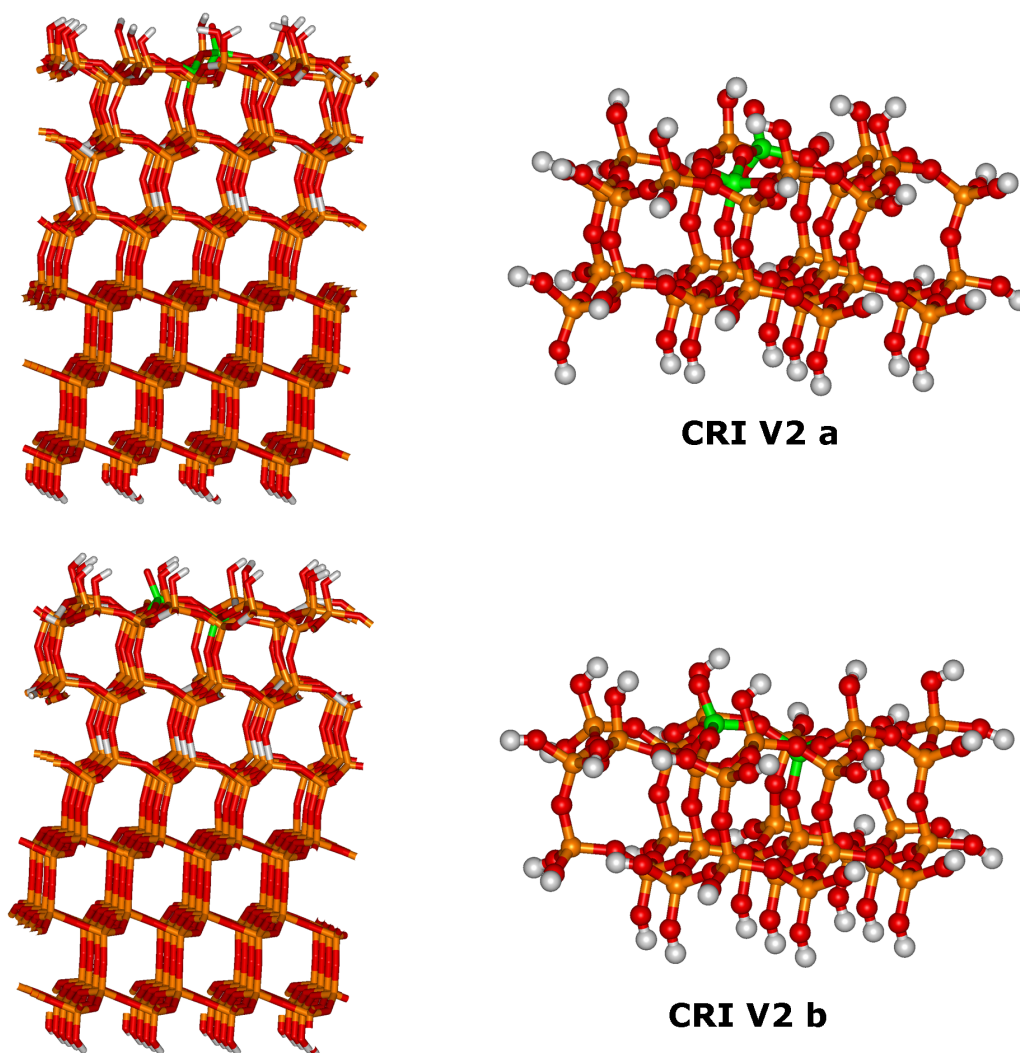


Abbildung 3.6: "Übersicht über **CRI V2 a**, **CRI V2 b** und die jeweils eingebetteten Cluster.

3.3.2 Edingtonit (**EDI**)

Die (100)-Oberfläche des reinen Siliziumdioxidanalogons des natürlichen Zeolithen Edingtonit wurde für das Edingtonit-Slabmodell **EDI** benutzt. Dieses Modell wurde bereits durch Ugliengo et al. als Modell für amorphes Siliziumdioxid verwendet [46]. Im Vergleich zum **CRI**-Modell ist die Einheitszelle kleiner. Außerdem ist der Abstand zwischen zwei Silanol- bzw. Vanadylgruppen mit etwa 7 Å in diesem Modell auch kleiner. Aufgrund der kleineren Si-O-Si-Bindungswinkel ist in diesem Modell mehr Spannung als in **CRI**.

Das Slabmodell besteht aus drei übereinanderliegenden Käfigen mit einer Höhe von 22 Å, die Zellparameter der verwendeten 3x3-Superzelle sind $a = 19.4$ Å, $b = 21.0$ Å, $c = 51.2$ Å, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$.

In diesem Modell wurden vier verschiedene Beladungen mit Vanadium simuliert, hierfür wurden systematisch Silanolgruppen durch Vanadylgruppen ersetzt. Im Modell **EDI** wurde die zentrale Silanolgruppe ersetzt ($\text{VSi}_{134}\text{O}_{279}\text{H}_{17}$), im Modell **0.5L EDI** wurden auf einer Oberfläche fünf der neun Silanolgruppen ersetzt ($\text{V}_5\text{Si}_{130}\text{O}_{279}\text{H}_{13}$), im Modell **1L EDI** alle neun Silanolgruppen ($\text{V}_9\text{Si}_{126}\text{O}_{279}\text{H}_9$) und im Modell **2L EDI** wurden auf beide Oberflächen des Slabs alle 18 Silanolgruppen ausgetauscht ($\text{V}_{18}\text{Si}_{117}\text{O}_{279}$).

In diese vier Modelle wurde jeweils der Cluster der Zusammensetzung $\text{VSi}_5\text{O}_{16}\text{H}_7$ eingebettet (siehe Abb. 3.7).

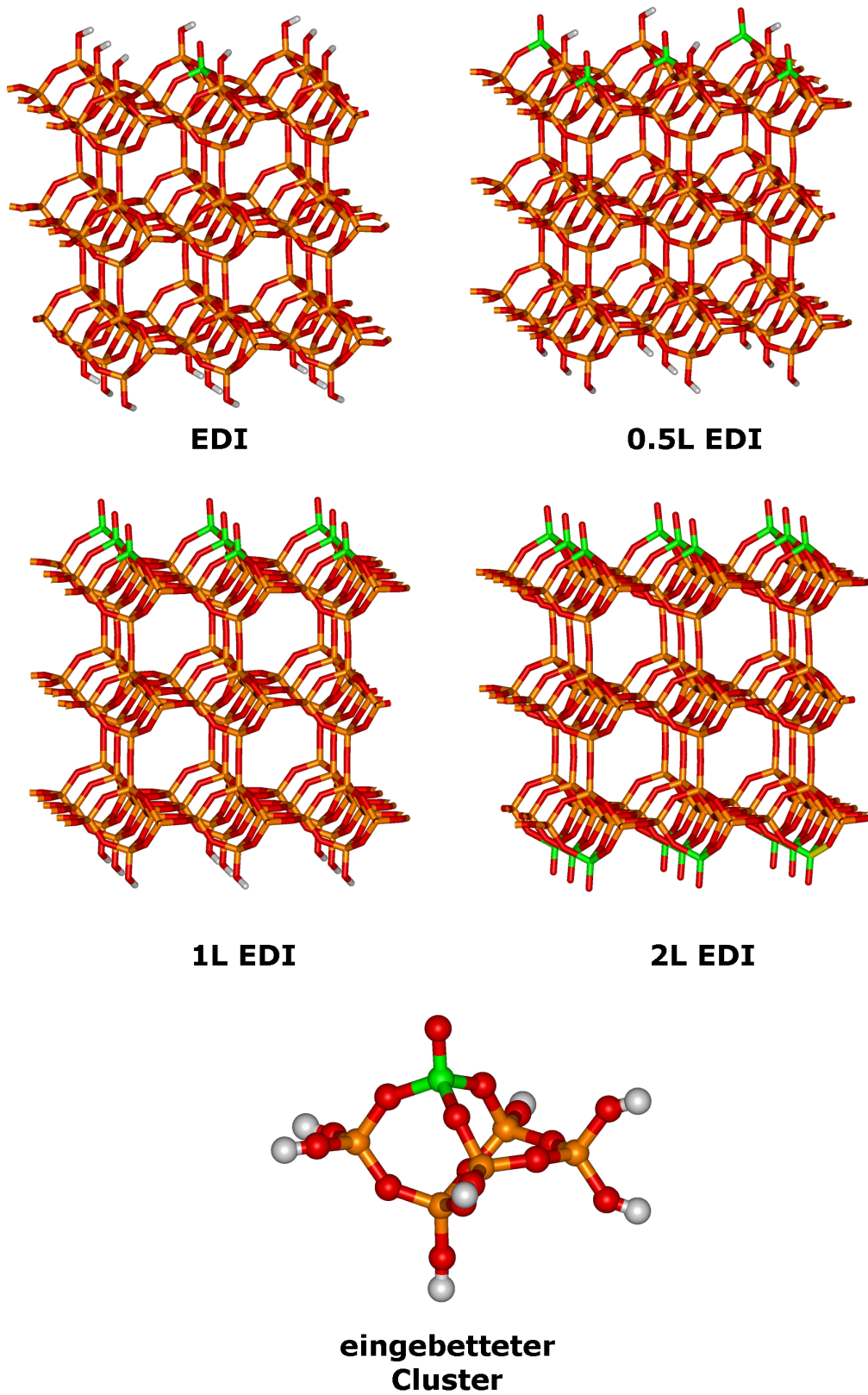


Abbildung 3.7: "Übersicht der Edingtonit Slabmodelle.

3.3.3 Modelle der Graftingaddukte (ADD)

In den bisher vorgestellten Modellen wurde das Vanadiumzentrum durch Substitution einer Silanolgruppe eingeführt. In den Modellen der Graftingaddukte wird auf die Oberfläche von Edingtonit bei Verwendung der gleichen Superzelle wie bei den Edingtonitmodellen ein $\text{SiO}_4(\text{OH})_8$ -Cluster aufgebracht, so dass eine Inselstruktur entsteht. Durch die exponierte Position des reaktiven Zentrums ist dieses für Adsorbate leichter zugänglich. Obwohl die eingebetteten Cluster relativ klein sind, sind durch ihre isolierte Position im Modell trotzdem kaum Methodenartefakte der Einbettung zu erwarten.

Durch Ersetzung von jeweils einer Silanolgruppe durch Vanadylgruppen lassen sich Modelle mit unterschiedlicher Aggregation realisieren. Sowohl isolierte Vanadiumzentren, dimere Zentren oder polymere Zentren sind möglich. Durch Ersetzen einer Silanolgruppe des angelagerten Clusters entsteht das Modell **ADD 1** mit der Summenformel $\text{VSi}_{138}\text{O}_{287}\text{H}_{17}$. Für dieses Modell wurden zwei Cluster unterschiedlicher Größe eingebettet: Der kleinere Cluster (**ADD 1 S**) hat die Summenformel $\text{VSi}_7\text{O}_{24}\text{H}_{15}$ und entspricht dem angelagerten Cluster bei Ersetzung einer Silanolgruppe durch eine Vanadylgruppe und den mit ihm verbundenen Silanolgruppen der ursprünglichen Edingtonitoberfläche. Der größere Cluster **ADD 1 L** mit der Zusammensetzung $\text{VSi}_{25}\text{O}_{62}\text{H}_{19}$ besteht nicht nur aus dem angelagerten Cluster und den damit verbundenen Silanolgruppen, sondern auch aus den vier mit ihm verbundenen Käfigen der Edingtonitstruktur.

Bei der Ersetzung von zwei Silanolgruppen ergeben sich zwei mögliche Modelle: Die beiden Vanadylgruppen können entweder miteinander verbrückt sein (**ADD 2 a**) oder sie können isoliert sein (**ADD 2 b**). Beide Slabmodelle haben die Summenformel $\text{V}_2\text{Si}_{137}\text{O}_{287}\text{H}_{16}$ und die eingebetteten Cluster entsprechen jeweils der Summenformel $\text{V}_2\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{H}_{14}$.

Beim Ersetzen von drei Silanolgruppen entsteht das Modell **ADD 3** der Zusammensetzung $\text{V}_3\text{Si}_{136}\text{O}_{287}\text{H}_{15}$ mit einem eingebetteten Cluster $\text{V}_3\text{Si}_5\text{O}_{24}\text{H}_{13}$.

Schließlich existiert noch die Möglichkeit alle vier Silanolgruppen zu ersetzen. Das Ergebnis ist das Modell **ADD 4** mit der Zusammensetzung $\text{V}_4\text{Si}_{135}\text{O}_{287}\text{H}_{14}$ und dem Cluster $\text{V}_4\text{Si}_4\text{O}_{24}\text{H}_{12}$. Alle Modelle sind in Abbildung 3.8 gezeigt.

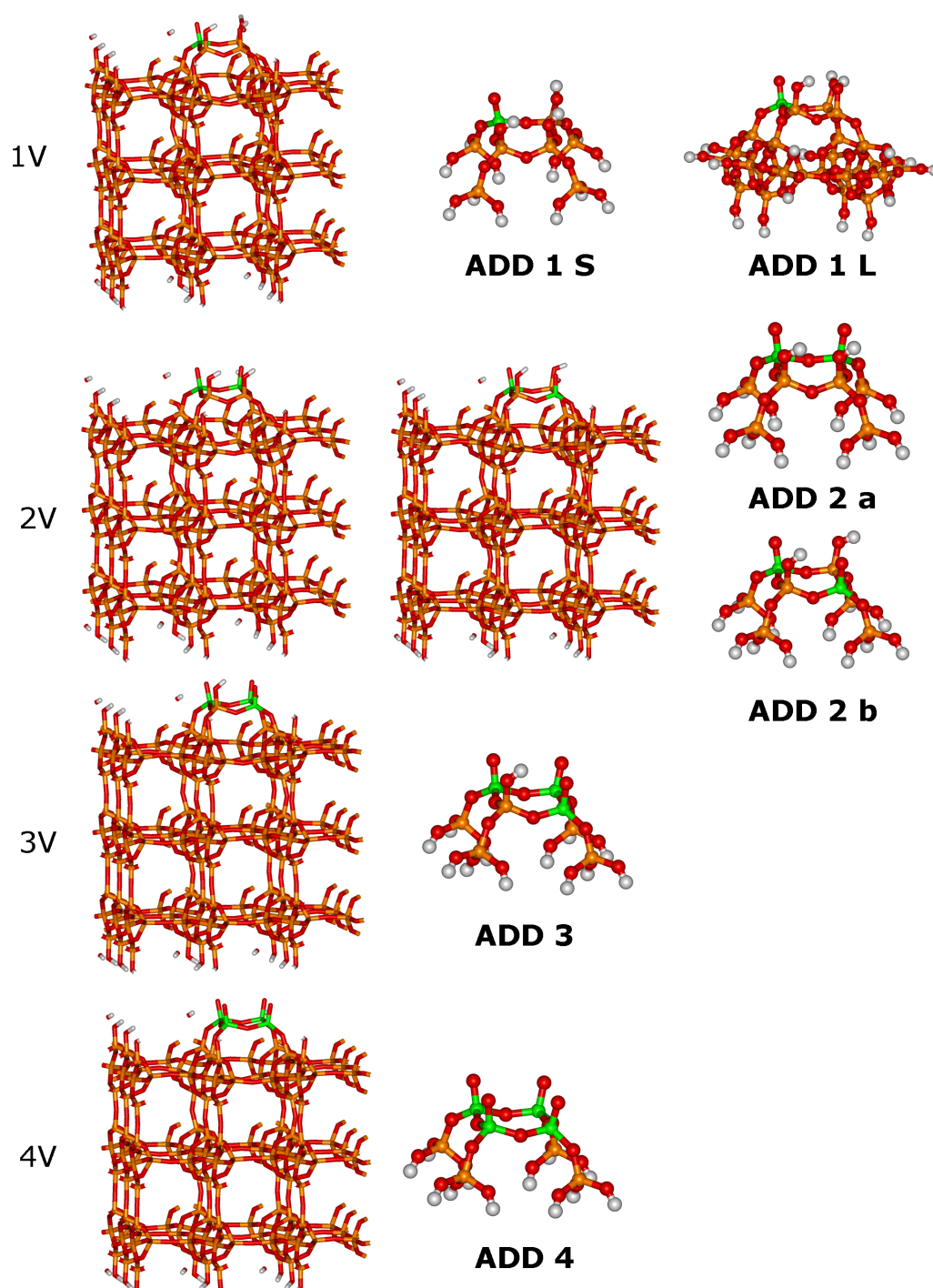


Abbildung 3.8: Darstellung der Addukt Slabmodelle und ihrer eingebetteten Clustern.

3.3.4 Hexagonale-Prisma-Oberfläche (HEX)

Die Hexagonale-Prisma-Oberfläche (**HEX**) ist eine künstliche Struktur, die aus seitenverknüpften hexagonalen Prismen aufgebaut ist. Aufgrund der vierbindigen Natur von Silizium ist nur ein Slab aus zwei Lagen realisierbar. Um das Vanadiumzentrum mit einer Vanadylgruppe einzuführen, muss durch Bruch einer Si-O-Si-Brücke zwischen den Schichten eine Fehlstelle eingeführt werden. Dadurch entsteht gleichzeitig auf der anderen Oberfläche eine Hydroxylgruppe. Die Zellparameter der hexagonalen 4x4-Superzelle sind $a = b = 21.3 \text{ \AA}$, $c = 50.5 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$. Da die Oberfläche frei von Silanolgruppen ist, ist dieser Slab ein Modell für eine hydrophobe Siliziumdioxidoberfläche. Sie hat ähnliche Struktur motive wie ein ultradünner Film von SiO_2 auf Mo(112) [47]. Die Superzelle hat die Zusammensetzung $\text{VSi}_{63}\text{O}_{129}\text{H}$ und der eingebettete Cluster hat die Zusammensetzung $\text{VSi}_7\text{O}_{23}\text{H}_{13}$. Slab und Cluster sind in Abbildung 3.9 gezeigt.

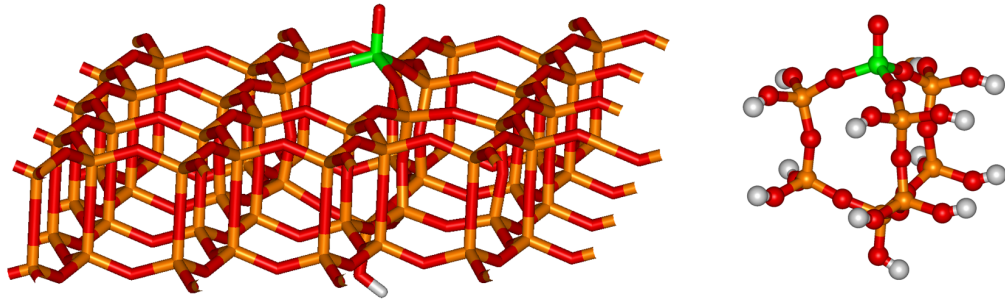


Abbildung 3.9: Die Hexagonale-Prisma-Oberfläche **HEX** und der eingebettete Cluster.

Kapitel 4

Eigenschaften der Modelle

4.1 Strukturen und Schwingungen für V_2O_5/SiO_2 -Trägerkatalysatoren¹

4.1.1 Einführung

In der Literatur beruhen Annahmen zur Beschaffenheit der Oberflächen hauptsächlich auf der Interpretation von experimentellen Daten aus IR- und Raman-Schwingungsspektroskopie. Die Zuordnung von Schwingungen aus experimentellen Ergebnissen zu charakteristischen Strukturmerkmalen ist aber ausgesprochen schwierig und kann oft nur durch Analogieschlüsse erfolgen. In diesem Fall kann die computerunterstützte theoretische Chemie durch Simulation der Schwingungen weiterhelfen.

In diesem Kapitel werden Strukturen und Schwingungen von Modellen aus dem vorangegangenen Kapitel 3 betrachtet. Die Untersuchung beschränkt sich dabei weitgehend auf monomere und dimere Vanadiumspezies. Ziel ist es, die Eigenschaften der Modellstrukturen mit den aus den Experimenten bekannten Daten, insbesondere aber den Schwingungsspektren, hierbei insbesondere den Raman-Spektren, zu vergleichen. Die Untersuchung bietet einen Einblick in die mögliche Variabilität der Schwingungen in Bezug auf die lokale Struktur des aktiven Zentrums.

Dies ist hilfreich bei der Aufklärung der Strukturverhältnisse, denn die Frage, welche Strukturen bei diesen Systemen unter welchen Bedingungen vorherrschen, ist immer noch Gegenstand der wissenschaftlichen Diskussion. So ist beispielsweise Grafting eine der gängigen Methoden zur Herstellung von V_2O_5/SiO_2 -Trägerkatalysatoren. Dabei wird die Siliziumdioxidoberfläche mit $VOCl_3$ zur Reaktion gebracht. Es bildet sich bei der Calcinierung der gewünschte Trägerkatalysator

¹ Teilweise basierend auf [48].

und HCl. Deswegen werden oft Betrachtungen zur Häufigkeit von freien Oberflächenhydroxylgruppen bei SiO_2 gegen ein Modell, bei dem drei Sauerstoffbrücken zur Oberfläche ausgebildet werden, ins Feld geführt: Damit sich eine dreibeinige Struktur ausbildet, müssten drei Silanolgruppen dicht beieinander, also in einem Abstand von etwa 3 \AA , liegen. Aus der Untersuchung der Oberfläche von amorphen SiO_2 ist jedoch bekannt, dass Silanolgruppen auf der Oberfläche eher selten sind [49] und es wird abgeschätzt, dass die meisten Silanolgruppen voneinander isoliert, mit einem Abstand von etwa 10 \AA , vorliegen [50]. Allerdings wurden diese Untersuchungen nicht unter den Bedingungen durchgeführt, bei denen Vanadium auf die Siliziumdioxidoberfläche aufgebracht wird. So kann beispielsweise Vanadium auf SBA-15 [51,52] entweder durch Imprägnierung [53,54] oder durch das schon erwähnte Grafting [55] aufgebracht werden. Bei beiden Methoden schließt sich an das eigentliche Aufbringen des Vanadiums ein Calcinierungsschritt über mehrere Stunden an. Je nach Vorschrift liegen die Calcinierungstemperaturen bei 500 bis 600°C . Bei so hohen Temperaturen ist die Struktur der Oberfläche eines Silikats flexibel und Si-O-Si-Bindungen können gebrochen und neu geknüpft werden. Daher ist es trotz der experimentell bestimmten Häufigkeit von Silanolgruppen durchaus denkbar, dass Vanadium über drei V-O-Si-Brücken an die Oberfläche gebunden ist.

Ebenso existieren jedoch auch Argumente, die gegen ein Umbrellamodell sprechen: Keller et al. fanden beispielsweise, dass sich die Raman-Spektren der von ihnen untersuchten Systeme auch bei hohen Temperaturen und niedrigen Sauerstoffpartialdrücken nicht ändern [56]. Dieser Befund spricht gegen das Vorhandensein von eher labilen Peroxogruppen. Schließlich ist auch die Frage, ob nur isolierte VO_4 -Tetraeder auf der Oberfläche vorliegen, noch nicht abschließend geklärt. Entgegen früheren Untersuchungen, die bei der Verwendung von SiO_2 als Trägermaterial ausschließlich von solchen isolierten VO_4 -Tetraedern ausgingen [57, 58], wurden kürzlich auch Experimente durchgeführt, deren Ergebnisse sich als Hinweise auf assoziierte Vanadiumspezies auf der Oberfläche interpretieren lassen [59]. Unabhängig von der Vorstellung über die eigentliche Struktur des aktiven Zentrums besteht darin Konsens, dass ein enger Zusammenhang zwischen Struktur und Reaktivität besteht.

4.1.2 Methoden

DFT-Clusterberechnungen

In diesem Kapitel wurden alle Clusterrechnungen mit TURBOMOLE 5.6 - 5.10 [60] gerechnet. Es wurden generell triple- ζ -Basissätze an allen Atomen verwendet [61]. Die Berechnungen wurden in zwei Schritten vollzogen: Zunächst erfolgte eine Geometrieoptimierung mit Hilfe des GGA-Funktional BP86 [62,63] und der RI-DFT Methode [64]. An diese Optimierung schloss sich eine weitere Geometrieoptimierung mit dem Hybridfunktional B3LYP [65,66] an. Für die optimierten Strukturen wurden Frequenzberechnungen mit Hilfe der analytischen zweiten Ableitung in der harmonischen Näherung entsprechend der Implementation in TURBOMOLE durchgeführt [67,68], um den stationären Zustand zu charakterisieren. Die terminierenden Wasserstoffatome wurden bei der Frequenzberechnung durch Deuteriumatome ersetzt, weil die für die Untersuchung relevanten Schwingungen im gleichen Bereich wie die Si-H-Streckschwingung auftreten.

QM/MM-Rechnungen

Die QM/MM-Rechnungen wurden mit dem Programm QMPOT [69] durchgeführt, in dem die in Kapitel 2.3 beschriebene QM-POT-Einbettungsmethode implementiert ist. Als “high-level”-Methode wurde DFT und als “low-level”-Methode ein Shell-Model-Potential verwendet. Hierbei kamen die Programme TURBOMOLE 5.6 - 5.10 und GULP v1.3 [70] zum Einsatz. Für jedes Modell wurden zunächst Rechnungen der reinen Siliziumdioxidfestkörper mit GULP durchgeführt. Aus diesen Strukturen wurden dann Slabmodelle geschnitten. Die Sauerstoffatome an der Oberfläche wurden mit Wasserstoff abgesättigt. Diese Strukturen wurden wiederum mit GULP optimiert. Die Zellparameter der Einheitszelle wurden dabei in diesem Schritt optimiert. Es ergaben sich für Cristobalit die Parameter $a = b = 5.1$ Å, $c = 55$ Å und $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$, für Edingtonit die Parameter $a = 6.5$ Å, $b = 6.9$ Å, $c = 51.2$ Å, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ und für das hexagonale Modell $a = b = 5.3$ Å, $c = 50.5$ Å, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$. c wurde bei allen Modellen absichtlich groß gewählt, damit zwischen zwei Slabs jeweils mindestens 20 Å Abstand liegen. Nun wurde je nach Modell mindestens eine Silanolgruppe durch eine Vanadylgruppe ersetzt und aus den Einheitszellen Superzellen gebildet. Es erfolgte erneut eine Optimierung mit GULP. Als nächstes wurden Cluster zur Einbettung definiert, wobei jeweils käfigartige Strukturen gewählt wurden. Die Clusterterminierung erfolgte immer durch Wasserstoffatome an Randsauerstoffatomen des

Clusters.

Alle Berechnungen wurden sowohl mit dem GGA-Funktional BP86 [62,63] und der RI-DFT-Methode [64] als auch mit dem Hybridfunktional B3LYP [65,66] durchgeführt. Nach der Strukturoptimierung wurde die Hessematrix berechnet. Im Clusterteil wurden dafür die analytischen zweiten Ableitungen der Energie nach den Kernkoordinaten verwendet. Anders als bei der Berechnung von Schwingungsfrequenzen mit TURBOMOLE können die Intensitäten der einzelnen Schwingungen mit QMPOT nicht berechnet werden, weil Festkörper kein Gesamtdipolmoment haben. Um die Schwingungen und ihre Kopplungsmuster besser charakterisieren zu können, wurden für die einzelnen Schwingungen der Anteil der kinetischen Energie der jeweiligen Vanadylschwingungen, der V-O-Si-Schwingungen und bei dimeren bzw. polymeren Vanadiumzentren der V-O-V-Schwingungen an der kinetischen Gesamtenergie der Schwingung berechnet.

Skalierung der Schwingungsfrequenzen

Da berechnete Schwingungsfrequenzen oftmals systematische Abweichungen von experimentellen Bandenpositionen aufweisen, werden die berechneten Frequenzen in vielen Untersuchungen mit einem Skalierungsfaktor multipliziert [71]. In Vanadiumoxidverbindungen ist die Qualität der Beschreibung der Schwingungen der V-O-Si- und der V=O-Bindungen bei der Berechnung mit B3LYP unterschiedlich [72], weswegen es sinnvoll ist, für die V=O-Schwingungen einen anderen Skalierungsfaktor als für die V-O-Si-Schwingungen zu verwenden. Für V_2O_5 ist für B3LYP/TZVP ein Faktor von 0.993 für alle Schwingungen außer der V=O-Schwingung geeignet [73], während beim reinen POSS-Cluster $Si_8O_{12}H_8$ eine gute Übereinstimmung der berechneten Schwingungsfrequenzen mit experimentellen Bandenpositionen mit einem Skalierungsfaktor von 1.019 gefunden wird [74]. Da diese Faktoren alle nahe eins sind, werden nur die V=O-Schwingungen skaliert. Molekulare Modelle wie $O=VF_3$ und $O=VCl_3$ [75], sowie V_4O_{10} [76] und $V_4O_{10}^-$ [77] haben Skalierungsfaktoren zwischen 0.933 und 0.936. Deswegen werden die Vanadylfrequenzen mit dem Faktor 0.934 skaliert.

Auch bei den Rechnungen mit dem BP86-Funktional wurden Skalierungsfaktoren eingeführt. Für die V=O-Schwingungen ergibt sich aus experimentellen Spektren von $O=VF_3$, $O=VCl_3$ und V_4O_{10} eine gute Übereinstimmung bei einem Faktor von 0.985 [48]. Für die V-O-Si-Schwingungen wurden die BP86-Frequenzen der Clustermodelle durch einen least-square-fit auf die Frequenzen skaliert, die mit B3LYP erhalten wurden. Damit ergibt sich ein Skalierungsfaktor von 1.036 [48].

Generierung der Kraftfeldparameter

Um ein Shell-Model-Potential benutzen zu können, ist es zuvor notwendig, einen geeigneten Satz von Parametern für diese Potentiale zu definieren. Als Parameter für den Siliziumdioxidteil der Modelle wurde das bewährte Zeolithparameterset von Sauer und Sierka benutzt [78]. Bei dieser Parametrisierung besitzen lediglich die Sauerstoffanionen shells, während die Kationen nur aus cores bestehen. Für die Oberflächensilanolgruppen wurden teilweise Parameter aus der Parametrisierung von Baram und Parker [79] verwendet, um diese Gruppen besser beschreiben zu können (siehe Tabelle 4.1). Für die Beschreibung der Vanadiumoxidzentren der Modelle einschließlich der verbrückenden Sauerstoffatome zwischen Vanadium und Silizium existierten in der Literatur bislang keine Parameter. Deswegen war es notwendig, einen neuen Satz von Parametern zu entwickeln. Ausgangspunkt dieses Satzes waren Parameter für V_2O_5 -Bulkstrukturen [80].

Aus den drei zuvor genannten Parametersätzen wurde ein neuer kombinierter Parametersatz erstellt. Bei diesem wurden alle Parameter unverändert gelassen, allerdings wurde ein neuer Typ von Sauerstoffatomen eingefügt, der die V-O-Si-Brücke beschreibt. Dieser Sauerstofftyp wurde auch für den doppelt gebundenen Sauerstoff der Vanadylgruppe benutzt. Der neue Parameter wurde analog der Methode zur Generierung des Zeolithparametersatzes [78] in einer least-squares-Methode optimiert:

Das Trainingsset für die Optimierung bestand aus zwölf verzerrten Strukturen des Clustermodells **CM1**. Mit diesem Set wurde eine erste Parameteroptimierung mit Hilfe der Simultaneous-Fit-Methode [81] von GULP durchgeführt. Diese so generierten Parameter wurden dann mit Hilfe der Relaxed-Fitting-Methode [81] von GULP weiter optimiert.

Der gesamte Parametersatz ist in Tabelle 4.1 gezeigt.

Tabelle 4.1: Verwendeter Parametersatz.

Spezies	Ladung [e]		Spring [eV Å ⁻²]	Quelle
	Core	Shell		
O _{Si-O-Si/H}	1.22858	-3.22858	122.47853	[78]
O _{V=O/Si-O-V}	0.65620	-2.65620	41.38218	gefittet
V	5.00000	-	-	-
Si	4.00000	-	-	-
H	1.00000	-	-	-

Abstoßung (Buckingham-Potential)				
Spezies	A [eV]	ρ [Å]	C [eV Å ⁶]	Quelle
Si-O _{Si-O-Si/H}	1612.45920	0.29955	0.00000	[78]
Si-O _{Si-O-V}	950.66084	0.32929	0.00000	gefittet
V-O _{V-O-Si/V=O}	911.27693	0.38988	0.00000	gefittet
O-H _{terminierend}	772.06814	0.18524	0.00000	[78]
O-H _{Oberfläche}	311.97000	0.25000	0.00000	[79]
O-O	22764.00000	0.14900	13.94000	[79]

Abstoßung (Morse-Potential)				
Spezies	D _E [eV]	a [Å ⁻¹]	r ₀ [Å]	Quelle
O-H _{Oberfläche}	7.05250	3.17490	1.00850	[79]

Drei-Körper-Wechselwirkung			
Spezies	k _b [eV rad ⁻²]	Θ ₀ [rad]	Quelle
O _{Si-O-Si} -Si-O _{Si-O-Si}	0.14407	109.47000	[78]
O _{Si-O-Si} -Si-O _{Si-O-V}	3.72087	109.47000	gefittet
O-Si-O _{Oberfläche}	2.09700	114.00000	[79]

Reichweiten der einzelnen Parameter: Spring 0.0-0.6 Å; Buckingham-Potential: 0.0-10.0 Å; Morse-Potential: 0.0-5.0 Å; Drei-Körper-Wechselwirkung: Atome 1-2 0.0-2.5 Å, Atome 2-3 0.0-2.5 Å, Atome 1-3 0.0-4.0 Å.

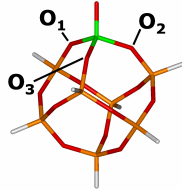
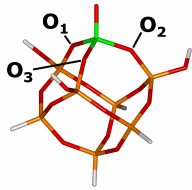
4.1.3 Ergebnisse

Clustermodelle

Die Struktur von **CM1** besitzt C_{3v} -Symmetrie, während **mod CM1** C_1 -Symmetrie aufweist. Ausgewählte Strukturparameter sind in Tabelle 4.2 gezeigt. Trotz der Verringerung der Symmetrie gibt es nur geringe Auswirkungen auf die Bindungslängen und Bindungswinkel.

Die $\text{O}=\text{V}(\text{O})_3$ -Gruppe führt vier Schwingungen aus: Die $\text{V}=\text{O}$ -Bindung führt eine Streckschwingung aus und die drei VO -Einzelbindungen koppeln bei ihren Einzelschwingungen zu drei weiteren Schwingungen, einer in-phase Schwingung und zwei out-of-phase Schwingungen. Die Schwingungsfrequenzen und Infrarotintensitäten für **CM1** und **mod CM1** sind in Tabelle 4.3 aufgelistet. Bei **mod CM1** wurden die Wasserstoffatome der Hydroxylgruppen nicht durch Deuteriumatome ersetzt.

Tabelle 4.2: Ausgewählte Strukturparameter von **CM1** und **mod CM1** im Vergleich zum Experiment.

Parameter in Å bzw. °	Exp. [82]	CM1	mod CM1
			
d(V=O)	1.60	1.577	1.578
d(V-O ₁)	1.79	1.774	1.773
d(V-O ₂)	1.79	1.774	1.773
d(V-O ₃)	1.79	1.774	1.773
a(V-O ₁ -Si)	-	147.2	151.2
a(V-O ₂ -Si)	-	147.2	146.6
a(V-O ₃ -Si)	-	147.2	149.4

Die skalierten Vanadylschwingungen sind bei 1024 cm^{-1} für **CM1** und 1026 cm^{-1} für **mod CM1**. In der Literatur werden die Vanadylschwingungen bei 1035 cm^{-1} für Vanadium auf amorphem Siliziumdioxid [83], für Vanadium auf MCM 41 [84], sowie Vanadium auf SBA-15 [85] gefunden. Diese gute Übereinstimmung und die energetische Abfolge der Moden, bei der die in-phase V-O-Si-Schwingung bei der höchsten Frequenz auftritt, wird erst durch die Skalierung erreicht. Grund hierfür ist, dass der Multireferenzcharakter der Vanadylbindung mit einer Methode, die einen Eindeterminantenansatz verwendet, nicht gut genug beschrieben werden kann. Dies konnte bereits am $\text{O}=\text{VF}_3$ -Molekül gezeigt werden [86]. Die in-phase

Tabelle 4.3: Schwingungsfrequenzen und Infrarotintensitäten von **CM1** und **mod CM1**.

Schwingung	CM1		mod CM1	
	$\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹]	Intensität [km/mol]	$\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹]	Intensität [km/mol]
V=O (unskaliert)	1024 (1096)	650	1026 (1098)	428
V-O-Si in-phase	1048	462	1054	474
V-O-Si out-of-phase	889	236	924	445
V-O-Si out-of-phase	889	236	923	367

und out-of-phase V-O-Si-Schwingungen sind deutlich separiert, wobei die out-of-phase Moden bei niedrigerer Energie auftreten. Die Art der Terminierung des Clusters hat einen Einfluss auf die out-of-phase V-O-Si-Moden, aber nur schwachen Einfluss auf die in-phase-Schwingungen, die generell gegenüber der lokalen Struktur der O=V(O-)₃-Gruppe weitgehend unempfindlich sind [48].

Im Fall des Modells für eine Umbrellastruktur **CMU** sind die Struktur des Clusters und sein Schwingungsspektrum völlig anders. Die Vanadylgruppe bildet mit einer benachbarten Hydroxylgruppe eine Wasserstoffbrücke aus. Dementsprechend ist die Bindungslänge mit 1.596 Å größer als bei **CM1** und **mod CM1**. Die V-O-Si-Bindung ist mit 1.784 Å ebenfalls länger. Ausgesuchte Bindungsparameter sind in Tabelle 4.4 angegeben. Bezüglich des Schwingungsspektrums werden bei der O=V(O₂)(O)-Gruppe drei Schwingungen erwartet: Die Vanadylstreckschwingung, eine V-O-Si-Streckschwingung und eine Schwingung der Peroxogruppe. Die Frequenzen und Intensitäten der Schwingungen sind in Tabelle 4.5 aufgeführt.

Tabelle 4.4: Ausgewählte Strukturparameter von **CMU**.

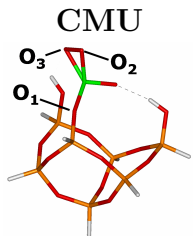
Parameter in Å bzw. °	CMU
	
d(V=O)	1.596
d(V-O ₁)	1.784
d(V-O ₂)	1.795
d(V-O ₃)	1.848
d(O ₂ -O ₃)	1.430
a(V-O ₁ -Si)	165.1

Tabelle 4.5: Schwingungsfrequenzen und Infrarotintensitäten von **CMU** .

Schwingung	CMU	
	$\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹]	Intensität [km/mol]
V=O	984	37
(unskaliert)	(1053)	
V-O-Si	1006	163
O-O	977/686	454/75

Die Schwingung bei höchster Wellenzahl ist eine Mode, an der die V-O-Si-Brücke beteiligt ist. Die Vanadylstreckschwingung findet sich in diesem Modell bei 984 cm⁻¹. Beide Schwingungen haben eine geringe Intensität. Die O-O-Streckschwingung bei 977 cm⁻¹ hat die mit Abstand größte Intensität der betrachteten Schwingungen. Schließlich existiert noch eine weitere Schwingung bei 686 cm⁻¹, die eine Kopplung einer Schwingung der Peroxogruppe mit einer Schwingung entlang der V-O-Bindungen darstellt.

Zum Vergleich mit den monomeren Clustern seien an dieser Stelle **CM1 1 H2O** und **CM1 2 H2O** aufgeführt, die die Produkte der Reaktion von **CM1** und einem bzw. zwei Wassermolekülen sind. Interessant dabei ist, ob man die hydrolysierten von den nicht hydrolysierten Clustern anhand der Schwingungsspektren unterscheiden kann. Die Auflistung der Strukturparameter in Tabelle 4.6 beschränkt sich hier auf die für die Betrachtung der Vanadyl- bzw. V-O-Si-Streckschwingung relevanten Bindungen und Winkel. Die entsprechenden Frequenzen und Infrarotintensitäten sind in Tabelle 4.7 gezeigt.

Bei **CM1 1 H2O** wurde eine V-O-Si-Brücke gebrochen und zwei Hydroxylgruppen gebildet, wobei eine davon am Vanadiumatom gebunden ist. Zwischen den Hydroxylgruppen besteht eine Wasserstoffbrückenbindung. Dementsprechend sind in dem Spektrum Hydroxylbanden bei 3600 cm⁻¹ zu finden. Die Lage der Vanadylstreckschwingung (1025 cm⁻¹) wie auch die der V-O-Si-Schwingungen (1033 und 917 cm⁻¹) ändern sich aber nur wenig im Vergleich zu **CM1**. Bei **CM1 1 H2O** wurden zwei V-O-Si-Brücken gebrochen und vier Hydroxylgruppen gebildet, wobei zwei davon am Vanadium gebunden sind. Die Hydroxylgruppen bilden drei Wasserstoffbrückenbindungen untereinander, die die Lage der Hydroxylschwingungen beeinflussen. Die Vanadylstreckschwingung ist mit 1033 cm⁻¹ im Vergleich zu **CM1** leicht blauverschoben und die Lage der verbliebenen Vanadylstreckschwingung mit 1008 cm⁻¹ ist der in-phase Schwingung im Ausgangscluster ähnlich.

Tabelle 4.6: Ausgewählte Strukturparameter von **CM1 1 H2O** und **CM1 2 H2O**.

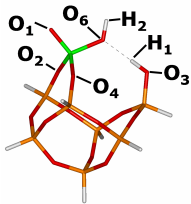
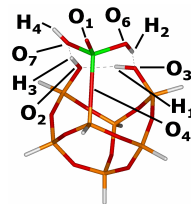
Parameter in Å bzw. °	CM1 1 H2O	CM1 2 H2O
		
d(V=O ₁)	1.578	1.576
d(V-O ₂)	1.761	-
d(V-O ₄)	1.763	1.770
d(V-O ₆)	1.800	1.756
d(V-O ₇)	-	1.821
a(V-O ₂ -Si)	159.3	-
a(V-O ₄ -Si)	155.6	179.3

Tabelle 4.7: Schwingungsfrequenzen und Infrarotintensitäten von **CM1 1 H2O** und **CM1 2 H2O**.

Schwingung	CM1 1 H2O		CM1 2 H2O	
	$\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹]	Intensität [km/mol]	$\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹]	Intensität [km/mol]
V=O	1025	321	1033	479
(unskaliert)	(1097)		(1106)	
V-O-Si in-phase	1033	907		
V-O-Si out-of-phase	917	211		
V-O-Si			1008	681

Das Clustermodell eines dimeren Vanadiummodells **CM2** weist C_{2v} -Symmetrie auf, ausgewählte Strukturparameter sind in Tabelle 4.8 zu finden. Im Vergleich zu dem monomeren Modell **CM1** tritt eine zweite Vanadylschwingung auf. Die zwei V=O-Schwingungen liegen bei 1030 cm^{-1} und 1018 cm^{-1} . Die Schwingung bei höherer Wellenzahl entspricht der symmetrischen Kopplung der Vanadylschwingungen, die zweite der antisymmetrischen Kopplung, bei der die beiden Vanadylschwingungen gegenphasig schwingen. Bei 1048 cm^{-1} tritt die in-phase V-O-Si-Schwingung auf und die out of-phase Moden bei 920 bzw. 887 cm^{-1} . Die V-O-V-Schwingung liegt bei 779 cm^{-1} . Wie den Ergebnissen in Tabelle 4.9 zu entnehmen ist, tritt darüber hinaus bei 1021 cm^{-1} noch eine Schwingung auf, die Anteile einer V-O-Si-Schwingung mit einer V-O-V-Schwingung vereint.

Tabelle 4.8: Ausgewählte Strukturparameter von **CM2**.

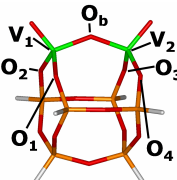
Parameter in Å bzw. °		CM2
		
d(V ₁ =O)	1.577	
d(V ₂ =O)	1.577	
d(V ₁ -O ₁)	1.772	
d(V ₁ -O ₂)	1.772	
d(V ₂ -O ₃)	1.772	
d(V ₂ -O ₄)	1.772	
d(V ₁ -O _b)	1.764	
d(V ₂ -O _b)	1.764	
a(V ₁ -O ₁ -Si)	149.0	
a(V ₁ -O ₂ -Si)	149.0	
a(V ₂ -O ₃ -Si)	149.0	
a(V ₂ -O ₄ -Si)	149.0	
a(V ₁ -O _b -V ₂)	144.2	

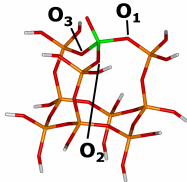
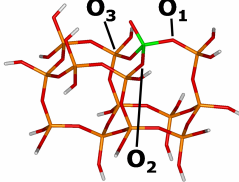
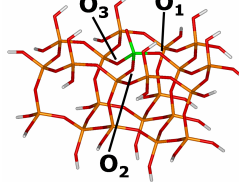
Tabelle 4.9: Schwingungsfrequenzen und Infrarotintensitäten von **CM2**.

Schwingung	CM2	
	$\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹]	Intensität [km/mol]
V=O	1030	444
(unskaliert)	(1102)	
V=O	1018	520
(unskaliert)	(1090)	
V-O-Si in-phase	1048	1234
V-O-Si + V-O-V	1021	149
V-O-Si out-of-phase	920	436
V-O-Si out-of-phase	887	0
V-O-V	779	569

QM/MM-Modelle

Cristobalit (CRI)

Tabelle 4.10: Ausgewählte Strukturparameter der eingebetteten Cluster **CRI S**, **CRI M** und **CRI L**^a.

	CRI S		CRI M		CRI L	
						
Parameter in Å bzw. °	BP86	B3LYP	BP86	B3LYP	BP86	B3LYP
d(V=O)	1.600	1.583	1.600	1.583	1.598	1.582
d(V-O ₁)	1.781	1.768	1.776	1.763	1.780	1.767
d(V-O ₂)	1.772	1.763	1.774	1.763	1.775	1.763
d(V-O ₃)	1.773	1.763	1.776	1.764	1.775	1.763
a(V-O ₁ -Si)	135.8	139.5	138.1	142.1	137.0	141.1
a(V-O ₂ -Si)	141.8	144.7	144.2	147.1	141.6	144.7
a(V-O ₃ -Si)	140.5	142.6	140.5	143.7	139.3	141.9

^aDie Oberflächenbedeckung beträgt jeweils 0.28 nV/nm².

Monomeres Modell Für die drei eingebetteten Modelle **CRI S**, **CRI M** und **CRI L** wurden Strukturen und Schwingungsfrequenzen berechnet. Die Schwingungsfrequenzen wurden sowohl mit BP86 als auch mit B3LYP berechnet. Wegen des erheblichen Rechenaufwands wurde aber auf die Berechnung der Frequenzen mit B3LYP für den **CRI L**-Cluster verzichtet. In der Tabelle ist auch jeweils der Anteil der kinetischen Energie der V=O- bzw. V-O-Si-Schwingungen an der kinetischen Gesamtenergie der Schwingung gegeben, um die Art der Schwingung besser zu charakterisieren.

Unabhängig von der Größe des eingebetteten Clusters ist die lokale Struktur um das Vanadiumoxidzentrum ähnlich. Ausgewählte Strukturparameter sind in Tabelle 4.10 gezeigt, wo nur jeweils die eingebetteten Cluster abgebildet sind, wie auch in allen folgenden Tabellen. Die hohe Anzahl der auftretenden Moden erklärt sich damit, dass die auftretenden Schwingungen fast immer gekoppelt sind. Kopplungen treten sowohl mit den Moden des Bulk als auch den Oberflächenhydroxylgruppen auf. Teilweise koppeln auch V-O-Si-Bewegungen mit V=O-Bewegungen. Besonders ausgeprägt sind die Kopplungen für die Vanadylstretschwingung. In einem nicht koppelndem System würde für sie lediglich eine Schwingung auftreten. Tatsächlich treten aber zahlreiche Schwingungen auf, die den kinetischen Anteil

Tabelle 4.11: Schwingungen des Cristobalit Slabmodells **CRI** bei der Einbettung der Cluster **CRI S**, **CRI M** und **CRI L** berechnet mit BP86.

Schwingung	CRI S			CRI M			CRI L		
	$\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹]	% V=O	% V-O	$\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹]	% V=O	% V-O	$\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹]	% V=O	% V-O
V=O ^a	1025	7	2	1027	12	6	1023	9	2
(anteilig)	(1040)			(1042)			(1039)		
V=O ^a	1022	3	2	1025	7	2	1022	19	5
(anteilig)	(1037)			(1040)			(1038)		
V=O ^a	1021	5	4	1024	17	10	1021	7	<1
(anteilig)	(1037)			(1040)			(1037)		
V=O ^a	1021	18	7	1021	19	9	1021	5	<1
(anteilig)	(1036)			(1036)			(1036)		
V=O ^a	1019	13	4				1018	7	2
(anteilig)	(1034)						(1033)		
V-O-Si ip	1053	29	22	1060	11	21	1056	2	5
	(1016)			(1023)			(1019)		
V-O-Si ip				1057	2	2	1055	6	17
				(1020)			(1018)		
V-O-Si ip				1053	11	32	1051	12	34
				(1017)			(1015)		
V-O-Si oop	957	<1	2	962	<1	7	949	<1	9
	(924)			(928)			(916)		
V-O-Si oop	957	3	36				949	1	12
	(923)						(916)		
V-O-Si oop	956	<1	5						
	(923)								
V-O-Si oop	936	<1	5	939	<1	13	932	2	22
	(903)			(906)			(900)		
V-O-Si oop	935	2	16	937	<1	9	931	1	14
	(902)			(904)			(898)		
V-O-Si oop	934	1	7						
	(901)								
V-O-Si oop	931	<1	4						
	(898)								

^a Die Vanadylstretschwingungen koppeln mit Schwingungen von V-O-Si, Si-O-Si und Si-O-H.

ip: in-phase-Schwingung

oop: out-of-phase-Schwingung

Die Zahlen in Klammern sind die unskalierten Wellenzahlen.

Tabelle 4.12: Schwingungen des Cristobalit Slabmodells **CRI** bei der Einbettung der Cluster **CRI S**, **CRI M** und **CRI L** berechnet mit B3LYP.

Schwingung	CRI S			CRI M		
	$\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹]	% V=O	% V-O	$\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹]	% V=O	% V-O
V=O ^a	1015	4	1	1016	2	1
(anteilig)	(1086)			(1087)		
V=O ^a	1014	4	1	1016	35	21
(anteilig)	(1086)			(1087)		
V=O ^a	1013	28	8	1016	8	4
(anteilig)	(1085)			(1087)		
V-O-Si in-phase	1057	23	47	1063	1	3
V-O-Si in-phase				1062	3	6
V-O-Si in-phase				1062	1	3
V-O-Si in-phase				1062	14	30
V-O-Si in-phase				1061	6	14
V-O-Si in-phase				1059	3	5
V-O-Si out-of-phase	951	5	65	951	<1	55
V-O-Si out-of-phase	934	6	65	942	<1	5
V-O-Si out-of-phase				936	<1	52

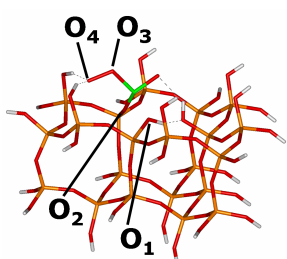
^a Die Vanadylstretschwingungen koppeln mit Schwingungen von V-O-Si, Si-O-Si und Si-O-H. Die Zahlen in Klammern sind die unskalierten Wellenzahlen.

len nach nur anteiligen V=O-Stretschwingungscharakter haben. Die Tendenz zu gekoppelten Schwingungen ist bei den BP86-Berechnungen ausgeprägter als bei denen mit B3LYP, wie man an den Anteilen der kinetischen Energien sehen kann. Umgekehrt nimmt dieser Trend geringfügig ab, wenn der eingebettete Cluster größer wird. Dieser Trend ist allerdings weniger ausgeprägt.

Die V=O-Stretschwingungen treten jeweils etwa bei 1020 cm⁻¹ auf, die V-O-Si in-phase Mode bei etwa 1050 cm⁻¹. Die out-of-phase-Moden sind aufgespalten, die höherfrequente Mode findet sich bei etwa 950 cm⁻¹. Die andere out-of-phase-Schwingung liegt je nach Modell und Clustergröße unterschiedlich. Betrachtet man die V-O-Si-Moden mit dem größten Anteil der kinetischen Energie, so liegt die zweite out-of-phase-Schwingung immer etwa 20 Wellenzahlen unter der ersten.

Umbrella-Modell Anders als im Clustermodell ist die $\text{O}=\text{V}(\text{O}_2)(\text{O})$ -Gruppe im Modell **CRI U** von Hydroxylgruppen umgeben. Die Peroxogruppe ist nicht mehr η_2 -gebunden sondern nur noch η_1 -gebunden, das zweite Sauerstoffatom der Peroxogruppe bildet Wasserstoffbrückenbindungen zu den benachbarten Hydroxylgruppen. Dies ist in Tabelle 4.13, die die Strukturparameter zeigt, zu sehen. Ähnlich wie im Clustermodell **CMU** treten auch im eingebetteten Modell **CRI U** neben der Vanadylschwingung und der V-O-Si-Schwingungen auch Schwingungen auf, die zu der Peroxogruppe gehören (s. Tabelle 4.14). Die Vanadylschwingungen treten zwischen $1008\text{--}1007\text{ cm}^{-1}$ auf und koppeln mit anderen Moden, insbesondere denen der Hydroxylgruppen. Die V-O-Si-Schwingungen treten bei $1025\text{--}1023$ und bei 980 cm^{-1} auf. Die Schwingungen der Peroxogruppe teilen sich in zwei Arten auf: Zum Einen Streckschwingungen zwischen 958 und 924 cm^{-1} , die mit Schwingungen der Hydroxylgruppen, bzw. im Fall der Schwingung bei 925 cm^{-1} an V-O-Si-Moden, gekoppelt sind. Die zweite Art der Schwingungen sind Deformationsschwingungen zwischen 737 und 716 cm^{-1} . Auch hier liegen teilweise gekoppelte Schwingungen vor.

Tabelle 4.13: Ausgewählte Strukturparameter von **CRI U**^a..

CRI U		
		
Parameter in Å bzw. °		
d(V=O)		1.586
d(V-O ₁)		2.012
d(V-O ₂)		1.762
d(V-O ₃)		1.751
d(O ₃ -O ₄)		1.384
a(V-O ₁ -Si)		127.5
a(V-O ₂ -Si)		156.6

^aDie Oberflächenbedeckung beträgt 0.28 nV/nm^2 .

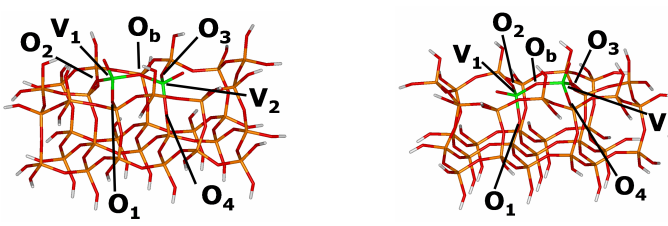
Tabelle 4.14: Schwingungen von **CRI U** .

Schwingung	CRI U		
	$\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹]	% V=O	% V-O
V=O ^a	1008	22	1
(anteilig)	(1079)		
V=O ^a	1008	9	<1
(anteilig)	(1079)		
V=O ^a	1007	10	<1
(anteilig)	(1078)		
V-O-Si	1025	1	13
V-O-Si	1023	1	9
V-O-Si	980	13	16
O-O	958	<1	1
O-O	925	1	16
O-O	924	0	<1
O-O	737	4	<1
O-O	736	6	<1
O-O	735	1	0
O-O	732	1	0
O-O	729	2	0
O-O	728	1	0
O-O	726	<1	0
O-O	716	1	0

^a Die Vanadylstretschwingungen koppeln mit Schwingungen von V-O-Si, Si-O-Si und Si-O-H. Die Zahlen in Klammern sind die unskalierten Wellenzahlen.

Dimeres Modell Die Strukturparameter der beiden dimeren Modelle **CRI V2 a** und **CRI V2 b** sind in Tabelle 4.15 gezeigt. Das Modell **CRI V2 a** ist um etwa 20 kJ/mol stabiler als **CRI V2 b** (B3LYP). In beiden Modellen steht jeweils eine Vanadylbindung in etwa senkrecht zur Oberfläche, während die andere in etwa parallel zur Oberfläche angeordnet ist. Diese Anordnung ergibt sich, weil im Cristobalitmodell die SiO_4 -Tetraeder abwechselnd nach oben und unten orientiert sind. Aufgrund der Größe der eingebetteten Cluster, die jeweils 154 Atome umfassen, wurden ausschließlich Schwingungsmoden mit BP86 berechnet. Die zwei Simulationen der Schwingungsmoden, die in Tabelle 4.16 gezeigt sind, unterscheiden sich deutlich in den Anteilen der kinetischen Energien an den einzelnen Schwingungen. Allerdings treten bei beiden insgesamt starke Kopplungen auf, so dass keine reinen V-O-Si-Schwingungen mehr existieren. Lediglich die V=O-Schwingungen koppeln nur wenig mit Bulkmoden, dafür aber untereinander. Aus diesem Grund wurden nur die Vanadylstreckschwingungen skaliert. Die höchsten Vanadylschwingungen treten bei etwa 1023 cm^{-1} für **CRI V2 a** und bei 1029 cm^{-1} für **CRI V2 b** auf. Die V-O-V-Schwingungen treten bei beiden Systemen zwischen 760 und 770 cm^{-1} auf.

Tabelle 4.15: Ausgewählte Strukturparameter der eingebetteten Cluster **CRI V2a** und **CRI V2b**^a.

	CRI V2a	CRI V2b
		
Parameter in Å bzw. °		
$d(\text{V}_1=\text{O})$	1.586	1.581
$d(\text{V}_2=\text{O})$	1.580	1.581
$d(\text{V}_1-\text{O}_1)$	1.756	1.771
$d(\text{V}_1-\text{O}_2)$	1.771	1.758
$d(\text{V}_2-\text{O}_3)$	1.747	1.763
$d(\text{V}_2-\text{O}_4)$	1.774	1.755
$d(\text{V}_1-\text{O}_b)$	1.769	1.774
$d(\text{V}_2-\text{O}_b)$	1.785	1.785
$a(\text{V}_1-\text{O}_1-\text{Si})$	136.9	153.7
$a(\text{V}_1-\text{O}_2-\text{Si})$	150.2	144.9
$a(\text{V}_2-\text{O}_3-\text{Si})$	147.6	155.9
$a(\text{V}_2-\text{O}_4-\text{Si})$	157.9	136.8
$a(\text{V}_1-\text{O}_b-\text{V}_2)$	149.4	145.0

^aDie Oberflächenbedeckung beträgt jeweils 0.56 nV/nm^2 .

Tabelle 4.16: Schwingungen der eingebetteten Cluster **CRI V2a** und **CRI V2b** berechnet mit BP86.

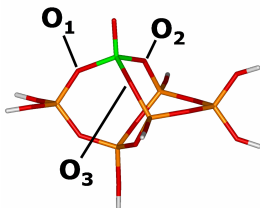
Schwingung	CRI V2a				CRI V2b			
	$\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹]	% V=O	% V-O-V	% V-O	$\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹]	% V=O	% V-O-V	% V-O
V=O ^a	1023	8	<1	3	1029	4	0	2
(anteilig)	(1039)				(1045)			
V=O ^a	1020	33	<1	5	1028	4	0	2
(anteilig)	(1036)				(1044)			
V=O ^a	1018	15	<1	3	1027	39	<1	13
(anteilig)	(1034)				(1043)			
V=O ^a	999	19	<1	2	1026	17	<1	5
(anteilig)	(1013)				(1042)			
V=O ^a	996	20	0	3	1008	82	<1	1
(anteilig)	(1011)				(1023)			
V-O-Si + V=O + V-O-V	977	29	11	28	983	3	13	61
V-O-Si + V=O	1000	7	<1	12	1002	28	<1	50
V-O-Si + V=O	964	27	4	28				
V-O-V	765	2	5	2	774	2	7	2
V-O-V	764	2	7	2	771	4	11	3
V-O-V	763	2	8	2	766	2	9	2
V-O-V	761	5	17	4				

^a Die Vanadylstreckschwingungen koppeln mit Schwingungen von V-O-Si, Si-O-Si und Si-O-H. Die Zahlen in Klammern sind die unskalierten Wellenzahlen.

Edingtonit (**EDI**)

Im Edingtonit-Modell wurden vier unterschiedliche Bedeckungen mit Vanadiumoxid simuliert, wobei aber stets derselbe Cluster eingebettet wurde. In [48] wurde auch eine vollbedeckte Oberfläche mit DFT unter periodischen Randbedingungen mit CRYSTAL03 [87], dem B3LYP-Funktional und dem TZVP-Basissatz berechnet. Diese hatte durch Ausnutzung der hohen Symmetrie und einer komplett mit Vanadylzentren substituierten Oberfläche eine deutlich kleinere Einheitszelle im Vergleich zu den Superzellen, die bei den Einbettungsrechnungen benutzt wurden. Die Dicke des Slabs blieb unverändert. Da in allen vier Einbettungsrechnungen derselbe Cluster eingebettet wurde, ändern sich deren Strukturparameter nur wenig, wie man in Tabelle 4.17 sehen kann.

Tabelle 4.17: Ausgewählte Strukturparameter von **EDI**, **0.5L EDI**, **1L EDI**, **1L EDI CRYSTAL** und **2L EDI**.

	EDI	0.5L EDI	1L EDI	1L EDI CRYSTAL	2L EDI
					
Oberflächenbedeckung [n_V/nm^2]	0.24	1.21	2.17	2.15 ^a	2.17
Parameter in Å bzw. °					
d(V=O)	1.578	1.577	1.572	1.571	1.572
d(V-O ₁)	1.773	1.775	1.779	1.778	1.779
d(V-O ₂)	1.776	1.779	1.787	1.782	1.785
d(V-O ₃)	1.775	1.777	1.783	1.782	1.783
a(V-O ₁ -Si)	144.1	149.2	154.4	147.3	154.4
a(V-O ₂ -Si)	135.6	136.6	138.0	138.5	138.0
a(V-O ₃ -Si)	140.7	139.4	139.4	138.5	139.6

^a Die Einheitszelle hat P_{2mm} -Symmetrie und die Maße 6.587 Å x 7.068 Å.

Die in den Tabellen 4.18 und 4.19 angeführten Frequenzen zeigen, dass das System **EDI** mit geringster Bedeckung und isolierten V=O-Zentren strukturell und bezüglich seiner Schwingungsfrequenzen den Clustermodellen ähnlich ist. Insbesondere tritt hier kaum eine Kopplung der Vanadylschwingung an andere Schwingungen auf. Die Lage der Schwingungsfrequenzen ändert sich mit steigender Beladung deutlich: Die Vanadylschwingungen zeigen eine ausgeprägte Blauverschiebung, besonders für die Systeme **1L EDI** und **2L EDI**. Gleichzeitig nehmen

die Kopplungen zwischen den Vanadylschwingungen untereinander zu. Diese Zunahme wie auch die Blauverschiebung tritt ein, obwohl die Vanadiumoxidzentren nicht miteinander verbunden sind, sondern durch zwei O-Si-O-Einheiten voneinander getrennt sind. Ursache könnte also ein Einfluss der Kraftfeldparameter oder ein kooperierender Effekt der zunehmend dichteren Vanadylgruppen sein. Da die Einbettungsergebnisse bezüglich der Vanadylschwingungsfrequenzen gut mit den CRYSTAL-Ergebnissen (siehe Tabelle 4.19) übereinstimmen, ist ausgeschlossen, dass diese Änderungen Artefakte der Methode oder der Beschreibung durch die Kraftfeldparameter sind.

Große Abweichungen zwischen **1L EDI** und **1L EDI CRYSTAL** treten bei den out-of-phase V-O-Si-Moden auf. Diese Verschiebung kann damit erklärt werden, dass in der CRYSTAL-Rechnung alle Vanadiumatome durch die vorgegebene Translationssymmetrie der kleinen Einheitszelle äquivalent sind. In der Einbettung hingegen wird lediglich das zentrale Vanadiumatom durch DFT beschrieben, die acht umgebenden Vanadiumatome in der Superzelle aber werden durch das Kraftfeld beschrieben. Da aber die Kopplungen mit den Bulkmoden erheblich sind, wird nur eine begrenzte Übereinstimmung gefunden.

Eine Belegung der zweiten Oberfläche des Slabs mit Vanadylgruppen in **2L EDI** ändert nur wenig an den simulierten Schwingungen im Vergleich zu **1L EDI**. Der größte Effekt zeigt sich bei den out-of-phase V-O-Si-Moden, weil sie zuvor an die Schwingungen der Hydroxylgruppen der Oberfläche gekoppelt waren.

Die Auswertung der Anteile der kinetischen Energie zeigt, dass die Belegung der Oberfläche keinen ausgeprägten Effekt auf die Kopplung mit Bulkmoden hat.

Tabelle 4.18: Schwingungen der Edingtonit-Modelle **EDI** und **0.5L EDI**.

Schwingung	EDI			0.5L EDI		
	$\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹]	% V=O	% V-O	$\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹]	% V=O	% V-O
V=O ^a	1023	91	<1	1027	87	1
(anteilig)	(1096)			(1100)		
V-O-Si in-phase	1065	<1	4	1063	<1	6
V-O-Si in-phase	1041	1	37	1061	<1	2
V-O-Si in-phase	1038	<1	13	1061	<1	3
V-O-Si in-phase				1046	1	37
V-O-Si in-phase				1041	<1	2
V-O-Si out-of-phase	916	<1	7	917	1	14
V-O-Si out-of-phase	915	<1	4	916	1	20
V-O-Si out-of-phase	913	<1	7	915	<1	26
V-O-Si out-of-phase	913	<1	8	902	<1	2
V-O-Si out-of-phase	911	<1	10			
V-O-Si out-of-phase	911	<1	5			
V-O-Si out-of-phase	911	<1	5			
V-O-Si out-of-phase	909	<1	6			
V-O-Si out-of-phase	882	<1	8	882	1	17
V-O-Si out-of-phase	881	<1	29	881	1	22
V-O-Si out-of-phase	881	<1	17	880	<1	7
V-O-Si out-of-phase				880	1	9

^a Die Vanadylstretschwingungen koppeln mit Schwingungen von V-O-Si, Si-O-Si und Si-O-H. Die Zahlen in Klammern sind die unskalierten Wellenzahlen.

Tabelle 4.19: Schwingungen der Edingtonit-Modelle **1L EDI**, **1L EDI CRYSTAL** und **2L EDI**.

Schwingung	1L EDI			1L EDI CRYSTAL			2L EDI		
	$\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹]	% V=O	% V-O	$\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹]	% V=O	% V-O	$\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹]	% V=O	% V-O
V=O ^a (anteilig)	1059 (1134)	13	<1	1059	33	5	1064 (1139)	13	2
V=O ^a (anteilig)	1054 (1128)	12	4	1057	90	5	1057 (1132)	6	1
V=O ^a (anteilig)	1042 (1110)	64	2	1057	52	1	1047 (1121)	72	1
V-O-Si ip	1073	1	29	1086	9	73	1082	1	13
V-O-Si ip	1072	<1	9	1085	8	73	1079	1	34
V-O-Si ip	1071	<1	4						
V-O-Si oop	938	<1	28	901	<1	81	949	2	53
V-O-Si oop	937	<1	29	901	<1	81			
V-O-Si oop	909	<1	6				916	2	54
V-O-Si oop	902	<1	19	879	<1	85			
V-O-Si oop	902	<1	6	879	<1	85			
V-O-Si oop	900	<1	6						
V-O-Si oop	900	<1	9						

^a Die Vanadylstretschwingungen koppeln mit Schwingungen von V-O-Si, Si-O-Si und Si-O-H.

ip: in-phase-Schwingung

oop: out-of-phase-Schwingung

Die Zahlen in Klammern sind die unskalierten Wellenzahlen.

Graftingaddukt (ADD)

Mit den Modellen vom Typ **ADD** wurde systematisch der Einfluss von zunehmender Aggregation von Vanadiumzentren getestet. Es lassen sich alle diskutierten tetraedrischen Strukturmodelle für V_2O_5 auf einem Träger realisieren: Isolierte Vanadiumzentren (**ADD 1**, **ADD 2 b**), dimere Vanadiumzentren (**ADD 2 a**) und polymere Vanadiumzentren (**ADD 3**, **ADD 4**). Um auch den Einfluss der Clustergröße zu bestimmen, wurden für das monomere Modell **ADD 1** zwei unterschiedlich große Cluster verwendet (**ADD 1 S** und **ADD 1 L**). Die Strukturparameter aller Modelle werden in den Tabelle 4.20 und 4.21 verglichen.

Tabelle 4.20: Ausgewählte Bindungsabstände der Modelle vom Typ **ADD**.

	ADD 1 S	ADD 1 L	ADD 2 a	ADD 2 b	ADD 3	ADD 4
Bedeckung in n_V/nm^2	0.24	0.24	0.48	0.48	0.72	0.96
Abstände in Å						
X_1	V	V	V	V	V	V
X_2	Si	Si	V	Si	V	V
X_3	Si	Si	Si	V	V	V
X_4	Si	Si	Si	Si	Si	V
$d(X_1=O)$	1.575	1.575	1.573	1.572	1.573	1.572
$d(X_1-O_{Si})$	1.808	1.805	1.805	1.804	1.800	1.796
$d(X_1-O_1)$	1.782	1.784	1.792	1.781	1.790	1.786
$d(X_1-O_4)$	1.768	1.769	1.770	1.776	1.775	1.786
$d(X_2=O)$	-	-	1.575	-	1.574	1.572
$d(X_2-O_{Si})$	1.651	1.649	1.802	1.652	1.795	1.792
$d(X_2-O_1)$	1.659	1.659	1.776	1.654	1.780	1.785
$d(X_2-O_2)$	1.647	1.646	1.782	1.669	1.787	1.786
$d(X_3=O)$	-	-	-	1.580	1.579	1.572
$d(X_3-O_{Si})$	1.651	1.649	1.650	1.802	1.798	1.795
$d(X_3-O_2)$	1.655	1.658	1.662	1.778	1.783	1.786
$d(X_3-O_3)$	1.650	1.653	1.648	1.778	1.777	1.791
$d(X_4=O)$	-	-	-	-	-	1.572
$d(X_4-O_{Si})$	1.649	1.649	1.649	1.645	1.643	1.795
$d(X_4-O_3)$	1.662	1.664	1.663	1.677	1.676	1.788
$d(X_4-O_4)$	1.675	1.677	1.674	1.666	1.669	1.788

Anhand der Tabellen ist ersichtlich, dass Bindungen und Winkel innerhalb der erwarteten Bereiche liegen: Die $V=O$ -Bindungen haben eine Länge von etwa 1.57-1.58 Å, die $V-O$ -Bindungen eine Länge von 1.77-1.79 Å und die $Si-O$ -Bindungen

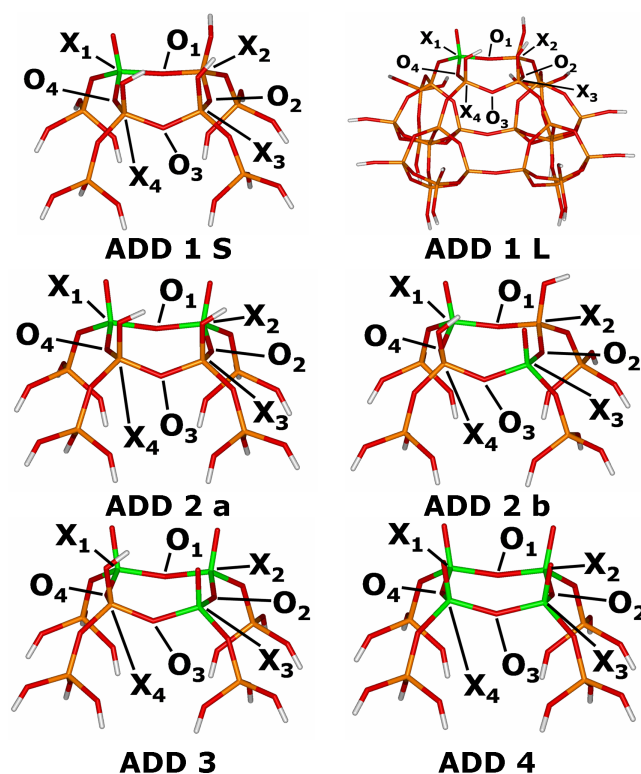


Abbildung 4.1: Die Modelle vom Typ ADD.

Tabelle 4.21: Ausgewählte Bindungswinkel der Modelle vom Typ ADD.

	ADD 1 S	ADD 1 L	ADD 2 a	ADD 2 b	ADD 3	ADD 4
Bedeckung in n_V/nm^2	0.24	0.24	0.48	0.48	0.72	0.96
Winkel in $^\circ$						
X ₁	V	V	V	V	V	V
X ₂	Si	Si	V	Si	V	V
X ₃	Si	Si	Si	V	V	V
X ₄	Si	Si	Si	Si	Si	V
a(X ₁ -O-Si)	135.1	137.6	134.0	135.7	135.2	136.3
a(X ₂ -O-Si)	138.4	140.4	133.7	141.1	137.6	138.9
a(X ₃ -O-Si)	137.4	137.7	138.2	134.0	135.5	139.1
a(X ₄ -O-Si)	139.6	139.5	140.1	140.1	140.7	138.0
a(X ₁ -O ₁ -X ₂)	148.7	147.1	147.3	151.0	148.9	150.3
a(X ₂ -O ₂ -X ₃)	140.7	139.7	148.3	145.4	149.5	152.1
a(X ₃ -O ₃ -X ₄)	135.5	134.8	137.4	138.7	141.1	149.1
a(X ₄ -O ₄ -X ₁)	149.6	148.9	149.4	150.7	151.5	150.5

sind 1.65-1.67 Å lang. Die Bindungswinkel sind ebenfalls im erwarteten Bereich mit V-O-Si-Winkel zum Support von 135-141°, V-O-Si-Winkeln in der Ebene des Clusters von 135-151° und V-O-V-Winkeln, die zwischen 148 und 152° liegen.

Die Frequenzen der Modelle sind in den Tabellen 4.22-4.24 gezeigt. Wie man in Tabelle 4.22 sehen kann, hat die Größe des eingebetteten Clusters zwei Effekte: Zum Einen ist der Anteil der Kopplungen mit Bulkmoden bei **ADD 1 L** geringer als bei **ADD 1 S**. Zum Anderen treten die Schwingungen bei niedrigerer Energie auf. Ausgeprägt ist dieser Effekt etwa bei den in-phase V-O-Si-Moden: Bei **ADD 1 S** liegen diese Schwingungen zwischen 1042 und 1038 cm⁻¹, während sie bei **ADD 1 L** zwischen 1034 und 1025 cm⁻¹ liegen.

Die Vanadylmoden der monomeren Modelle **ADD 1 S**, **ADD 1 L** und **ADD 2 a** liegen mit einem Bereich zwischen 1045 und 1012 cm⁻¹ und somit vergleichbar mit den Modellen vom Typ **CRI** und **EDI**, allerdings in einem deutlich breiteren Bereich. Die in-phase Moden sind bei **ADD 1 S** und **ADD 1 L** im gleichen Bereich wie die Vanadylschwingungen und bei **ADD 2 b** sind sie nur knapp oberhalb. Die out-of-phase Moden der **ADD 1**-Modelle liegen einerseits bei 935 bis 920 cm⁻¹ bzw. 917 bis 914 cm⁻¹ aber auch bei etwa 875 cm⁻¹. In diesem Bereich treten sie bei keinem anderem Modell auf.

Bei den Modellen **ADD 2 a**, **ADD 3** und **ADD 4** nimmt mit zunehmender Aggregation auch die Kopplung von Schwingungen zwischen den Vanadylgruppen zu, allerdings tritt keine wesentliche Verschiebung des Frequenzbereichs auf, wie er bei den **EDI**-Modellen gefunden wurde. Der Bereich der Vanadylschwingungen liegt zwischen 1048 und 1008 cm⁻¹. Auch die reinen V-O-Si-Schwingungen bewegen sich mit 1036-1030 cm⁻¹ in einem engen Bereich. Allerdings können in Abhängigkeit vom Modell auch noch weitere V-O-Si-Schwingungen auftreten: Dies ist bei **ADD 2 a** bei 935 cm⁻¹ und bei **ADD 3** bei 942 und 889 cm⁻¹ der Fall. Unabhängig vom Modell treten bei 1016-1000 cm⁻¹ V-O-Si-Schwingungen auf, die mit V-O-V-Schwingungen gekoppelt sind. Die V-O-V-Schwingungen sind demgegenüber wieder stark modellabhängig. Bei **ADD 2 a** treten sie im Bereich von 764-762 cm⁻¹ auf. Bei **ADD 3** finden sie sich bei 862 und 860 cm⁻¹ und bei **ADD 4** in einem breiten Bereich zwischen 870 und 830 cm⁻¹.

Weil die Aggregation in den Modellen mit einer starken Änderung der Bindungswinkel einhergeht, unterscheiden sich auch die simulierten Schwingungen voneinander. Eindeutig ist, dass mit zunehmender Aggregation die Kopplung von Vanadylschwingungen und V-O-V-Schwingungen zunimmt, wie an der steigenden Anzahl dieser Schwingungen zu sehen ist.

Tabelle 4.22: Schwingungen der eingebetteten Cluster **ADD 1 S** und **ADD 1 L**.

Schwingung	ADD 1 S			ADD 1 L		
	$\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹]	% V=O	% V-O	$\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹]	% V=O	% V-O
V=O ^a	1041	25	1	1045	12	2
(anteilig)	(1115)			(1119)		
V=O ^a	1033	26	4	1043	8	1
(anteilig)	(1106)			(1117)		
V=O ^a	1024	7	8	1027	5	4
(anteilig)	(1096)			(1100)		
V=O ^a	1018	8	2	1019	24	2
(anteilig)	(1090)			(1091)		
V=O ^a	1017	6	<1	1019	18	1
(anteilig)	(1089)			(1091)		
V=O ^a	1012	15	4	1016	5	8
(anteilig)	(1084)			(1088)		
V-O-Si in-phase	1042	1	12	1034	1	9
V-O-Si in-phase	1041	2	15	1033	4	35
V-O-Si in-phase	1040	3	30	1027	1	8
V-O-Si in-phase	1038	1	8	1025	<1	6
V-O-Si out-of-phase	935	2	23	917	1	18
V-O-Si out-of-phase	930	1	11	914	1	15
V-O-Si out-of-phase	928	1	9	873	3	33
V-O-Si out-of-phase	926	<1	4			
V-O-Si out-of-phase	878	1	11			
V-O-Si out-of-phase	877	1	7			

^a Die Vanadylstreckschwingungen koppeln mit Schwingungen von V-O-Si, Si-O-Si und Si-O-H. Die Zahlen in Klammern sind die unskalierten Wellenzahlen.

Tabelle 4.23: Schwingungen der eingebetteten Cluster **ADD 2a** und **ADD 2b**.

Schwingung	ADD 2a				ADD 2b			
	$\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹]	% V=O	% V-O-V	% V-O	$\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹]	% V=O	% V-O-V	% V-O
V=O ^a	1043	46	<1	1	1044	42	-	3
(anteilig)	(1117)				(1118)			
V=O ^a	1032	25	<1	6	1039	25	-	5
(anteilig)	(1105)				(1112)			
V=O ^a	1029	56	3	<1	1026	25	-	3
(anteilig)	(1102)				(1098)			
V=O ^a	1019	17	0	3	1025	16	-	1
(anteilig)	(1091)				(1097)			
V=O ^a	1011	17	0	2	1014	24	-	4
(anteilig)	(1082)				(1086)			
V=O ^a					1012	24	-	4
(anteilig)					(1083)			
V-O-Si	1031	3	0	47	1049 ^a	7	-	58
V-O-Si	935	3	0	36	1023 ^a	2	-	12
V-O-Si					1020 ^a	5	-	46
V-O-Si					943 ^b	4	-	33
V-O-Si					940 ^b	3	-	36
V-O-Si					911 ^b	1	-	16
V-O-V + V-O-Si	1014	2	7	21	-	-	-	-
V-O-V + V-O-Si	1014	3	9	28	-	-	-	-
V-O-V	764	9	23	16	-	-	-	-
V-O-V	762	5	22	6	-	-	-	-

^a Die Vanadylstretschwingungen koppeln mit Schwingungen von V-O-Si, Si-O-Si und Si-O-H. Die Zahlen in Klammern sind die unskalierten Wellenzahlen.

^ain-phase-Mode

^bout-of-phase-Mode

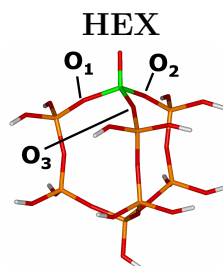
Tabelle 4.24: Schwingungen der eingebetteten Cluster **ADD 3** und **ADD 4**.

Schwingung	ADD 3				ADD 4			
	$\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹]	% V=O	% V-O-V	% V-O	$\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹]	% V=O	% V-O-V	% V-O
V=O ^a	1044	46	<1	<1	1048	57	<1	<1
(anteilig)	(1118)				(1122)			
V=O ^a	1035	36	1	2	1037	54	2	1
(anteilig)	(1108)				(1110)			
V=O ^a	1029	39	3	<1	1036	46	2	1
(anteilig)	(1102)				(1109)			
V=O ^a	1025	54	1	1	1032	45	<1	1
(anteilig)	(1097)				(1105)			
V=O ^a	1024	15	<1	1	1027	48	2	1
(anteilig)	(1096)				(1100)			
V=O ^a	1017	4	<1	4	1024	13	<1	<1
(anteilig)	(1089)				(1096)			
V=O ^a	1013	43	<1	3	1021	7	0	<1
(anteilig)	(1085)				(1093)			
V=O ^a	1011	6	0	<1	1020	45	<1	3
(anteilig)	(1082)				(1092)			
V=O ^a	1010	21	<1	2	1019	14	0	2
(anteilig)	(1081)				(1091)			
V=O ^a	1008	9	0	1	1019	20	0	1
(anteilig)	(1079)				(1091)			
V-O-Si	1031	2	1	25	1036	4	<1	58
V-O-Si	1030	1	<1	14				
V-O-Si	942	4	<1	52				
V-O-Si	889	2	3	16				
V-O-V + V-O-Si	1016	4	8	42	1013	3	14	34
V-O-V + V-O-Si	1005	5	20	42	1012	2	8	21
V-O-V + V-O-Si					1001	4	25	36
V-O-V	862	1	5	2	872	1	5	2
V-O-V	860	5	21	7	871	2	9	4
V-O-V					870	4	23	8
V-O-V					845	2	10	2
V-O-V					844	4	14	3
V-O-V					843	4	22	3
V-O-V					840	3	15	2
V-O-V					830	2	6	3

^a Die Vanadylstretschwingungen koppeln mit Schwingungen von V-O-Si, Si-O-Si und Si-O-H. Die Zahlen in Klammern sind die unskalierten Wellenzahlen.

Hexagonale-Prisma-Oberfläche (HEX)

Das Modell **HEX** besteht aus hexagonalen Prismen. Da somit die lokale Struktur um das Vanadiumzentrum dem für die POSS-Modelle **CM1** und **mod CM1** ähnelt, könnte man zunächst ähnliche Schwingungsfrequenzen wie für die POSS-Modelle **CM1** und **mod CM1** erwarten. Tatsächlich unterschieden sich aber die Bindungslängen und besonders die Bindungswinkel in diesem Modell von den Clustermodellen, wie man in der Tabelle 4.25 sehen kann: Die Längen der V-O-Bindungen sind etwas kürzer, aber besonders die V-O-Si-Winkel sind um etwa 12° bis 16° größer als bei den POSS-Modelle. Dementsprechend sind auch die Frequenzen, die in Tabelle 4.26 aufgeführt sind, anders: Die Frequenz der Vanadylschwingung ist ähnlich, aber die V-O-Si-Schwingungen sind stark blauverschoben. Insbesondere die in-phase-Moden koppeln stark mit den Si-O-Si-Bulkschwingungen, und man findet sie im Bereich von 1140-1120 cm⁻¹. Bei anderen Systemen treten in dieser Region ausschließlich Si-O-Si-Schwingungen auf. Die out-of-phase Moden sind zwar nur schwach an die Bulkmoden gekoppelt, sie sind aber auch zu höheren Frequenzen verschoben.

Tabelle 4.25: Ausgewählte Strukturparameter von **HEX**^a.

Parameter in Å bzw. °

d(V=O)	1.576
d(V-O ₁)	1.765
d(V-O ₂)	1.765
d(V-O ₃)	1.766
a(V-O ₁ -Si)	162.6
a(V-O ₂ -Si)	163.5
a(V-O ₃ -Si)	163.7

^aDie Oberflächenbedeckung beträgt jeweils 0.22 n_V/nm².**Tabelle 4.26:** Schwingungsfrequenzen von **HEX**.

Schwingung	HEX		
	$\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹]	% V=O	% V-O
V=O ^a	1022	89	5
(anteilig)	(1094)		
V-O-Si in-phase	1143	3	10
V-O-Si in-phase	1141	0	10
V-O-Si in-phase	1141	0	10
V-O-Si in-phase	1134	3	35
V-O-Si in-phase	1123	1	22
V-O-Si out-of-phase	985	<1	64
V-O-Si out-of-phase	984	<1	64

^a Die Vanadylstreckschwingungen koppeln mit Schwingungen von V-O-Si und Si-O-Si. Die Zahlen in Klammern sind die unskalierten Wellenzahlen.

4.1.4 Diskussion

Variabilität der Schwingungsfrequenzen

Die Bereiche, in denen die verschiedenen Arten von Schwingungsmoden auftreten, sind in der Abbildung 4.3 für die Clustermodelle, in der Abbildung 4.4 für die einkernigen eingebetteten Modelle und in Abbildung 4.5 für die mehrkernigen eingebetteten Modelle aufgeführt. Die Farbcodierung der einzelnen Arten von Schwingungen ist in Abbildung 4.2 gezeigt.

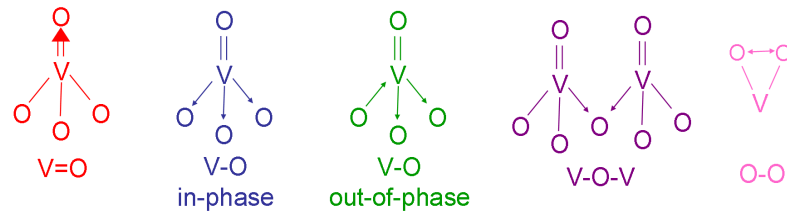


Abbildung 4.2: Farbcodierung der einzelnen Arten von Schwingungen.

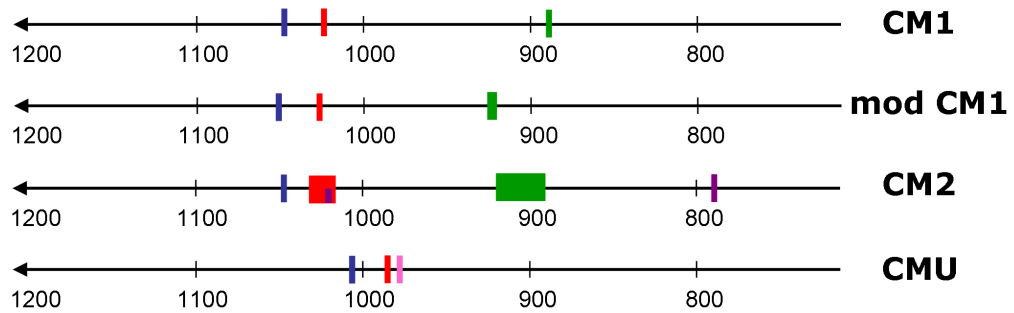


Abbildung 4.3: Die Schwingungsfrequenzen der Clustermodelle im Überblick.

Die untersuchten Modelle geben durch ihre unterschiedlichen Strukturen, Beladungsdichten und Umgebungen einen Überblick über die Variabilität, die bei den Schwingungsfrequenzen von Vanadiumoxid auf Siliziumdioxid im Experiment zu erwarten ist.

Anhand der Arten, Abfolge und Lage der Schwingungen lassen sich die Modelle in die vier Klassen einteilen, die auch als Strukturvorsschläge für die Trägerkatalysatoren diskutiert werden: Die pyramidalen Monomermodelle (**CM1**, **mod CM1**, **CRI S**, **CRI M**, **CRI L**, **EDI**, **0.5L EDI**, **1L EDI**, **2L EDI**, **ADD 1 S**, **ADD 1 L**, **ADD 2 b** und **HEX**), die pyramidalen Dimermodelle (**CM2**,

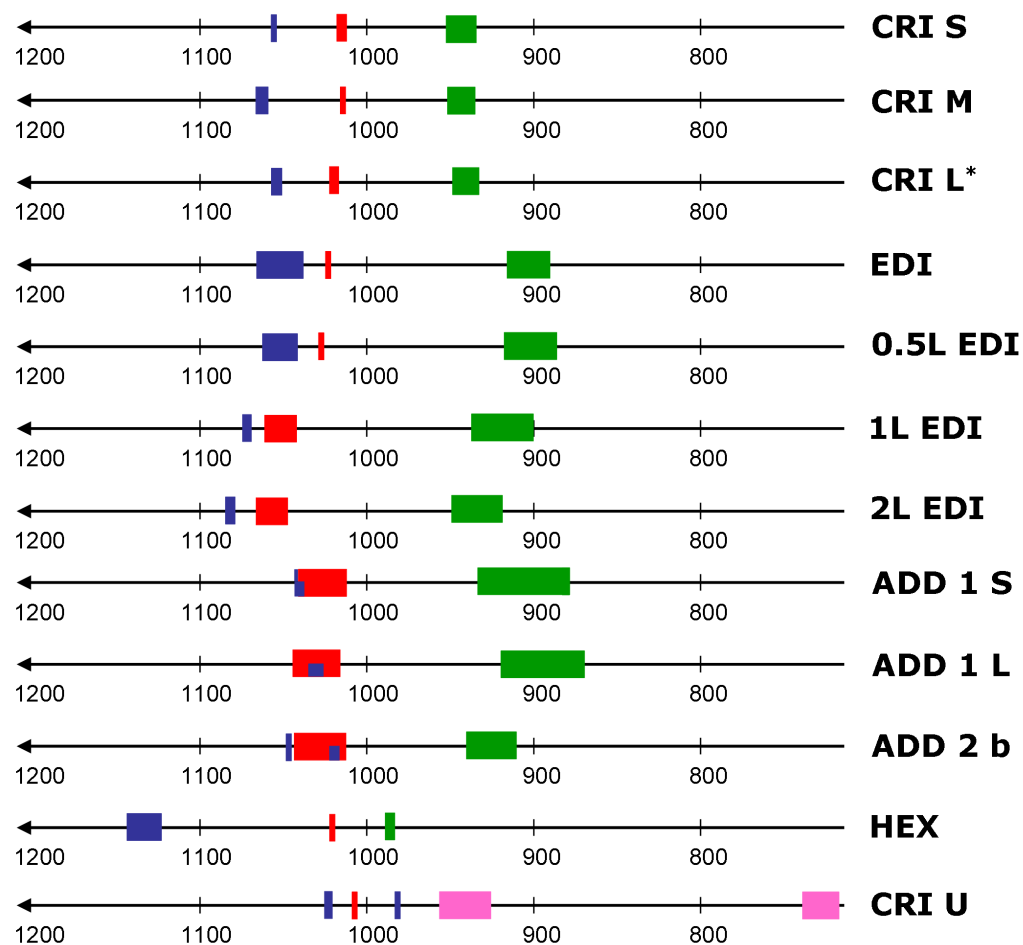


Abbildung 4.4: Die Schwingungsfrequenzen der einkernigen QM/MM-Modelle im Überblick. Die mit * gekennzeichneten Modelle wurden mit BP86 berechnet.

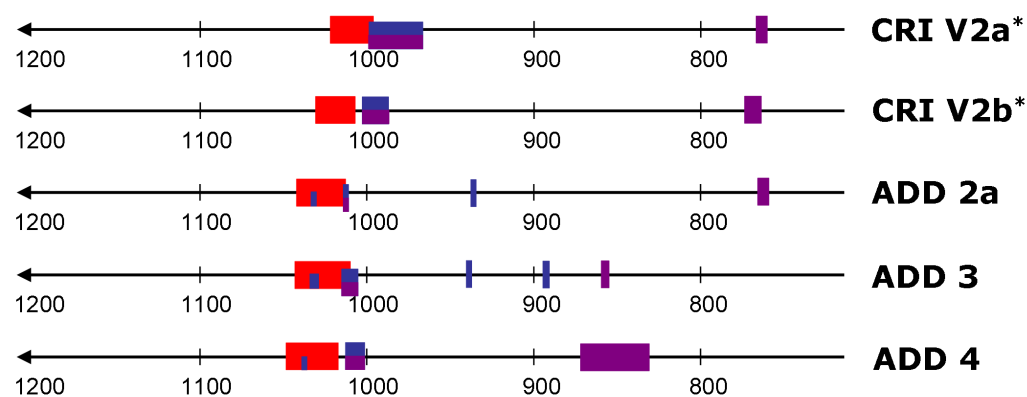


Abbildung 4.5: Die Schwingungsfrequenzen der mehrkernigen QM/MM-Modelle im Überblick. Die mit * gekennzeichneten Modelle wurden mit BP86 berechnet.

CRI V2 a, **CRI V2 b** und **ADD 2 a**), die pyramidalen Polymermodelle (**ADD 3** und **ADD 4**) und die Umbrellamodelle (**CMU** und **CRI U**).

Pyramidale Monomermmodelle

Für die pyramidalen Monomermmodelle tritt nach der Skalierung die in-phase Si-O-Mode jeweils bei höherer Frequenz als die Vanadylmode auf. Diese Abfolge scheint zunächst unerwartet und steht im Gegensatz zu den Vanadyltrihaliden [75]. Da allerdings bei beinahe allen Modellen - mit Ausnahme des Sonderfalls **HEX** - der energetische Abstand der beiden Schwingungsarten gering ist und gleichzeitig der systematische Fehler der Methode bei $\pm 20 \text{ cm}^{-1}$ liegt, kann über die Abfolge der beiden Schwingungen keine absolut verlässliche Vorhersage getroffen werden.

Die Vanadylschwingung selbst weist unabhängig vom Modell eine nur geringe Variabilität von maximal $\pm 20 \text{ cm}^{-1}$ auf. Einzige Ausnahme hierzu sind die Modelle **1L EDI** und **2L EDI**, bei denen eine deutlich höhere Beladungsdichte als in allen anderen Modellen realisiert ist und gleichzeitig mehrere Vanadiumoxidzentren pro Einheitszelle relativ eng beieinander liegen. Hier ist die Vanadylfrequenz etwa 40 cm^{-1} höher als bei den übrigen Modellen. Dieser Befund ist bemerkenswert, weil es keine direkte Verbindung zwischen den Oberflächenvanadylgruppen gibt und die Vanadylbindung mit steigender Beladung nur wenig kürzer wird. Durch eine CRYSTAL-Vergleichsrechnung von **1L EDI** konnte das Resultat bestätigt und ein Artefakt der Methode ausgeschlossen werden. Vergleicht man **1L EDI**, **2L EDI** und **ADD 2 b**, so kann man erkennen, dass mehrere Vanadiumoxidzentren in ihren Schwingungen koppeln können, wenn sie nur dicht genug beieinander liegen: Im Modell **ADD 2 b** beträgt der V-V-Abstand nur 4.6 \AA , im Modell **1L EDI** und ebenso in **2L EDI** 6.6 \AA , im Modell **0.5L EDI** sind es allerdings 9.6 \AA . Eine ähnliche Verschiebung zu höheren Frequenzen wird bei der Adsorption von CO auf Metalloberfläche beobachtet (bspw. [88,89]) und dort der Dipol-Dipol-Wechselwirkung zugeschrieben, die bei steigender Beladung und damit auch geringerem Abstand der adsorbierten Moleküle stärker wird. Allerdings ist die Dichte der Vanadylzentren auch in den Modellen dieser Arbeit, die dieses Phänomen zeigen, nicht sehr hoch. Selbst im Modell **ADD 2 b**, das den geringsten Vanadium-Vanadium-Abstand von 4.6 \AA aufweist, sind die benachbarten Zentren noch deutlich weiter voneinander entfernt als der abgeschätzte doppelte van-der-Waals-Radius von Vanadium (bspw. 3.1 \AA nach Grimme et al. [90]).

Die V-O-Si in-phase-Bande zeigt ebenfalls nur eine geringe Abhängigkeit vom betrachteten Modell und Beladung. Der Frequenzbereich dieser Schwingung bei den monomeren pyramidalen Modellen beträgt etwa 20 cm^{-1} . Ausgenommen ist das

Modell **HEX**, in dem die V-O-Bindungslängen und -winkel stark von denen der übrigen Modelle abweichen. Die V-O-Si in-phase Bande liegt hier etwa 80 cm^{-1} höher als in den anderen Modellen. Die stärkste Variabilität tritt bei den out-of-phase Moden auf. Der Bereich umfasst beinahe 70 cm^{-1} . Ausschlaggebend scheinen zwei Effekte zu sein: Zum Einen führen größere V-O-Si-Winkel und kürzere V-O Bindungsabstände, zum Anderen aber auch eine höhere Bedeckung zu höheren Frequenzen dieser Moden. Gleichzeitig ist die Kopplung der out-of-phase Moden zu Si-O-Si- oder Hydroxylschwingungen besonders ausgeprägt.

Wie bereits beschrieben, weicht das Modell **HEX** am stärksten von den Trends der übrigen Modelle ab. Sowohl die in-phase als auch die out-of-phase V-O-Si-Moden sind $80\text{-}100\text{ cm}^{-1}$ höher als bei den übrigen Modellen, während die Vanadylschwingung bei 1022 cm^{-1} im Bereich der übrigen Modelle liegt. Die drei V-O-Si-Brücken weisen einen Winkel von etwa 163° auf. Dies führt zu den höheren Frequenzen und belegt damit auch, dass die Schwingungen durch die lokale Struktur am Ort der Bindung zum Trägermaterial stark beeinflusst sein können.

Der Einfluss der Clustergröße zeigt sich an **ADD 1 S** und **ADD 1 L**. Die Cluster der Modelle vom Typ **ADD** bestehen bis auf **ADD 1 L** ausschließlich aus dem Graftingsubstrat, das auf die Oberfläche aufgebracht worden ist. Bei **ADD 1 L** ist auch die erste Lage der vormaligen Oberfläche Teil des eingebetteten Clusters. Als Folge dieser Vergrößerung sind in diesem Modell alle Schwingungen energetisch niedriger als im Modell **ADD 1 S**. Das heißt, dass die bei den **ADD**-Modellen eingebetteten Cluster für eine genaue Beschreibung eher zu klein sind.

Die Vergleich mit den Clustern **CM1 1 H₂O** und **CM1 2 H₂O** schließlich hat gezeigt, dass die Reaktion mit Wasser die Schwingungsfrequenzen nur wenig ändert. Im Experiment wird man die Spektren anhand der Lage der charakteristischen Banden der Vanadylgruppe oder der V-O-Si-Gruppen kaum unterscheiden können.

Pyramidale Dimermodelle

Bei den pyramidalen Dimermodellen treten im Gegensatz zum den Monomermode-llen zwei zusätzliche Moden auf: Die erste Mode bei etwa 760 cm^{-1} ist eine reine V-O-V-Schwingung. Es ist bekannt, dass diese Mode stark vom V-O-V-Winkel und den Bindungslängen der V-O-Bindungen abhängt und zwischen 760 und 840 cm^{-1} variieren kann [91]. Die zweite Mode ist eine gekoppelte Mode, bei der alle V-O-Bindungen schwingen, wobei alle V-O-Bindungen des einen $\text{O}=\text{V}(\text{O})_3$ -Tetraeders eine in-phase-Schwingung ausführen, während sich die Bindungslängen des anderen Tetraeders außer Phase ändern.

Bei den QM/MM-Modellen **CRI V2 a** und **CRI V2 b** treten starke Kopplungen der Schwingungen auf, so dass bei den V-O-Si-Schwingungen nicht mehr zwischen in-phase und out-of-phase-Schwingung unterschieden werden kann. Zusätzlich koppeln diese Schwingungen auch noch mit V-O-V und in geringerem Maße mit V=O-Schwingungen.

Pyramidale Polymermodelle

Bei den pyramidalen Polymermodelle **ADD 3** und **ADD 4** liegen die Vanadylschwingungen wie bei den Dimermodellen in einem Bereich von etwa 40 Wellenzahlen zwischen 1010 und 1050 cm^{-1} . Die Variabilität der Schwingungsfrequenzen zwischen den beiden Modellen ist nur gering. Die Lage der Frequenzen der V-O-Si-Schwingungen variiert bei den beiden Modellen stärker: Wie auch bei **ADD 2 a** existieren jeweils V-O-Si-Schwingungen im Bereich von etwa 1030-1040 cm^{-1} , dort wo auch Vanadylschwingungen auftreten. Ferner treten kombinierte V-O-Si- und V-O-V-Schwingungen bei etwa 1015 cm^{-1} auf. Allerdings sind im Modell **ADD 3** auch noch V-O-Si-Schwingungen bei 942 und bei 890 cm^{-1} zu finden, bei denen Kopplungen mit der unsubstituierten Hydroxylgruppe auftreten. Die größte Spannweite der Frequenzen der Polymermodelle haben die reinen V-O-V-Schwingungen: Bei **ADD 4** liegen sie im Bereich von 872-830 cm^{-1} , während im Modell **ADD 3** diese Schwingungen in einem engen Bereich zwischen 862-860 cm^{-1} auftreten. Der Unterschied zu den Dimermodellen, bei denen V-O-V-Schwingungen bei etwa 760 cm^{-1} zu finden sind, ist ebenfalls groß. Die Abhängigkeit der V-O-V-Schwingungen von der lokalen Umgebung und insbesondere den Bindungswinkeln ist in der Literatur bekannt [91] und findet sich auch hier: Die V-O-Si-Winkel betragen etwa 139°, die V-O-V-Winkel aber etwa 150°. Mit zunehmender Substitution von Silizium durch Vanadium nehmen die durchschnittlichen Bindungswinkel zu und die V-O-V-Schwingungsbanden verschieben sich gleichzeitig zu höherer Energie.

Umbrellamodelle

Das Spektrum der Umbrellamodelle ist durch drei verschiedene Moden gekennzeichnet: Die Vanadylstreckschwingung befindet sich bei dem Clustermodell **CMU** bei 984 cm^{-1} und damit deutlich unterhalb des Bereichs, in dem sie für die anderen Modelle gefunden wird. Bei dem QM/MM-Modell **CRI U** ist die Schwingungsfrequenz mit 1008 cm^{-1} ebenfalls niedriger als in anderen Modellen. Dies erklärt sich dadurch, dass in beiden Modellen die Vanadylbindungen mit 1.596 Å für **CMU**

und 1.586 Å für **CRI U** deutlich länger ist als in den anderen Modellen. In beiden Fällen besteht eine Wasserstoffbrückenbindung zu benachbarten Wasserstoffatomen. In Modellen mit niedrigerer Bedeckung mit Hydroxylgruppen würden die Vanadylschwingung deswegen wahrscheinlich in einen höheren Bereich verschoben.

Die V-O-Si-Schwingung ist im Clustermodell mit 1006 cm^{-1} energetisch höher als die Vanadylbande. Im QM/MM-Modell ist sie bei $1023\text{--}1020\text{ cm}^{-1}$ zu finden und damit ebenfalls bei höherer Frequenz als die Vanadylschwingung.

Die Streckschwingung der Peroxogruppe tritt im Cluster bei 977 cm^{-1} auf. Beim QM/MM-Modell sind diese Streckschwingungen in einem breiten Bereich zwischen $958\text{--}924\text{ cm}^{-1}$ zu finden. Die Zuordnung der Schwingung zu einer Bande bei 915 cm^{-1} in der Literatur [37] erscheint eher zu niedrig. Es liegt wohl aber eine Abhängigkeit vom betrachteten Modell vor, die eine allgemeingültige Zuordnung eines Frequenzbereichs schwierig macht. Als vierte Art von Schwingungen finden sich noch Deformationen der Peroxogruppe. Sie treten im Clustermodell bei 678 cm^{-1} auf, beim QM/MM-Modell im Bereich von $716\text{--}737\text{ cm}^{-1}$. Die unterschiedliche Bindung der Peroxogruppe in den beiden betrachteten Modellen wird anhand der Energiedifferenz der Schwingung der Gruppe deutlich.

Vergleich der Ergebnisse der Clustermodelle mit den Modellen für die QM/MM-Einbettung

Die Cristobalitmodelle **CRI S**, **CRI M** und **CRI L** weisen sehr ähnliche Schwingungsspektren wie die Clustermodelle auf. In Abhängigkeit von der Größe des Clusters liegt die Vanadylschwingung zwischen 1025 und 1016 cm^{-1} im Vergleich zu 1024 cm^{-1} bei **CM1** und 1026 cm^{-1} bei **mod CM1**. Die in-phase-V-O-Si-Schwingungen sind im Bereich zwischen 1053 und 1063 cm^{-1} zu finden, bei den beiden Clustermodellen liegen sie bei 1048 cm^{-1} bzw. 1054 cm^{-1} . Lediglich bei den out-of-phase Schwingungen ist ein größerer Unterschied zu beobachten, allerdings unterscheiden sich die beiden Clustermodelle bei dieser Schwingung auch untereinander um 34 bzw. 35 cm^{-1} . Hier zeigt sich die Abhängigkeit der out-of-phase Schwingung von der lokalen Struktur der Umgebung, insbesondere den V-O-Si-Winkeln und den V-O-Bindungslängen.

Die starken Kopplungen, die in den Cristobalitmodellen auftreten, verändern zwar die Art der Moden, aber die Frequenzen der Schwingungen ändern sie nicht. Deswegen schmälern die Kopplungen die Übereinstimmung zwischen eingebetteten Modellen und Clustern, in denen diese Kopplungen weitgehend fehlen, nicht.

Die dimeren Systeme **CRI V2 a**, **CRI V2 b** und **ADD 2 a** unterscheiden

sich bezüglich der Vanadylstreckschwingungen vom dimeren Clustermodell **CM2**: Durch Kopplungen in den QM/MM-Modellen ist der Bereich, in dem sie liegen, mit 1030 und 996 cm^{-1} breit. Im Clustermodell **CM2** fehlen solche Kopplungen und die Schwingung tritt bei 1030 cm^{-1} auf. Auch die V-O-Si-Schwingungen sind stark an andere Moden gekoppelt, insbesondere an die höherfrequenten V-O-V-Schwingungen. Sie treten dafür aber bei niedrigerer Frequenz auf als bei allen anderen Modellen und auch unterhalb der jeweiligen Vanadylschwingungen. Die niederfrequenten V-O-V-Schwingungen treten je nach dimeren QM/MM-Modell in einem Bereich bei 761-774 cm^{-1} auf, im Clustermodell **CM2** tritt noch eine solche Schwingung bei 779 cm^{-1} auf.

Die Modelle vom Typ **EDI** zeigen bei niedriger Bedeckung einige Übereinstimmungen bezüglich der Schwingungsfrequenzen mit den Clustermodellen **CM1** und **mod CM1**: Die Lage der Vanadylschwingungen und der Bereich, in dem die V-O-Si-Schwingungen auftreten, sind bei **EDI** und **0.5 L EDI** vergleichbar mit dem der POSS-Cluster. Der bemerkenswerteste Unterschied zu den Clustermodellen tritt bei höherer Bedeckung auf, bei der eine Blauverschiebung aller Schwingungen beobachtet wird. Dieses Ergebnis konnte mit pbc-DFT-Rechnungen bestätigt werden und ist kein Artefakt der Methode. Das Zusammenwirken der einzelnen Schwingungen ist insgesamt komplex und von zahlreichen Kopplungen gekennzeichnet.

Die einkernigen Adduktmodelle sind in ihren Spektren den Cristobalitmodellen und auch dem modifizierten Cluster **mod CM1** ähnlich, wenngleich auch insbesondere die Vanadylschwingungen durch Kopplungen in einem breiten Bereich auftreten. Besondere Bedeutung haben sie aber für die Untersuchung des Einflusses der höheren Beladung durch mehrere benachbarte Vanadylgruppen. Es konnte gezeigt werden, dass zwischen den dimeren Modellen und Modellen mit polymeren Vanadiumzentren ein Unterschied insbesondere in der Lage der V-O-V-Schwingungen besteht. Im Fall der polymeren Zentren treten diese Schwingungen bereits bei etwa 880-840 cm^{-1} auf. Bei dem dimeren Clustermodell ist dies erst bei 779 cm^{-1} der Fall.

Beim Modell des hexagonalen Prismas **HEX** treten, wie bereits erwähnt die stärksten Abweichungen von den übrigen Modellen auf. Alle V-O-Si-Schwingungen treten bei Frequenzen auf, die 80 bis 100 cm^{-1} über den Frequenzen dieser Schwingungen bei allen übrigen Modellen einschließlich der Clustermodelle liegen. Trotzdem tritt aber die Vanadylstreckschwingung bei 1022 cm^{-1} auf, also in dem Bereich, bei dem auch bei den anderen Modellen diese Schwingungen auftreten. Hier zeigt sich die starke Abhängigkeit der V-O-Si-Schwingungen von den Bindungswinkeln, die

in diesem Modell besonders groß sind.

Beim Vergleich der beiden untersuchten Umbrellamodelle untereinander zeigt sich, dass die Schwingungsspektren von Clustermodell und QM/MM-Modell unterschiedlich sind, weil auch ihre jeweilige Struktur unterschiedlich ist. Trotzdem weichen beide Umbrellamodelle von den anderen untersuchten Modellen ab, was die nicht eindeutige energetische Abfolge der Schwingungen betrifft. Auch die Schwingungen der Peroxogruppe erfolgen in einem etwas höheren Frequenzbereich als die out-of-phase V-O-Si-Schwingungen anderer monomerer Modelle.

Vergleich der Ergebnisse mit dem Experiment

Das Ziel dieser Untersuchung war es, geeignete Modelle für Vanadiumoxid auf Siliziumdioxid zu entwickeln und zu testen. Da nur wenige Strukturinformationen zur Oberfläche vorliegen [82], bietet sich der Vergleich mit experimentellen Schwingungsspektren an. In einer Untersuchung von vanadiumhaltigem Siliziumdioxid mittels Raman-Spektroskopie [92] wurden drei Banden gefunden, die das Spektrum von reinem Siliziumdioxid nicht enthalten: Eine scharfe Bande bei 1034 cm^{-1} , eine breite schwache Bande bei 940 cm^{-1} und eine breite Schulter bei 1059 cm^{-1} . Die Bande bei höchster Frequenz ordnen die Autoren einer transversal optischen (TO) Si-O-Mode zu. Die Bande bei 1034 cm^{-1} weisen sie der Vanadylschwingung zu und die breite Bande bei 940 cm^{-1} wird der symmetrischen V-O-Si-Mode zugerechnet. Ferner finden die Autoren bei höheren Konzentrationen von Vanadium eine sehr breite schwache Bande, die sie der V-O-V-Schwingung zuordnen. Sie liegt bei 686 cm^{-1} .

Die drei ersten beobachteten Banden passen sehr gut zu den Ergebnissen dieser Studie, allerdings deuten die Ergebnisse auf eine andere Zuordnung hin: Die Bande bei 1034 cm^{-1} ist in guter Übereinstimmung mit der Lage der Vanadylschwingung der meisten Modelle. Sie ist weitgehend unabhängig von der Beladung und der lokalen Struktur und deswegen scharf. Die Bande bei 940 cm^{-1} wird entsprechend den Ergebnissen der Einbettungs- und Clusterrechnungen der out-of-phase V-O-Si-Mode zugewiesen. Da out-of-phase Moden üblicherweise geringe Raman Intensitäten zeigen, ist die geringe Intensität der Bande verständlich. Die Breite der Bande kann auf die starke Abhängigkeit der Schwingungsfrequenz von der lokalen Struktur zurückgeführt werden. Die Bande bei 1059 cm^{-1} ist in guter Übereinstimmung mit den berechneten Frequenzen der in-phase V-O-Si-Schwingung. Die Übereinstimmung mit der V-O-V-Mode, die laut Berechnungen bei $760\text{--}800\text{ cm}^{-1}$ liegen sollte, im Experiment allerdings bei 686 cm^{-1} auftritt, ist nicht sehr groß, allerdings ist diese Bande im Experiment auch sehr breit und schwach. Die Schwin-

gungen der Umbrella-Modelle können die experimentellen Befunde nicht erklären, denn die Mode bei 1059 cm^{-1} fehlt bei beiden Umbrellamodellen. Ebenso unwahrscheinlich erscheint das Vorliegen polymerer Strukturen, weil im Experiment keine Schwingungen im Bereich $880\text{--}760\text{ cm}^{-1}$ beobachtet werden.

Die Zuordnung dieser Arbeit steht im Widerspruch zu der Arbeit von van Lingen et al. [38]. Der Widerspruch erklärt sich aus dem unterschiedlichen Skalierungsschema. Während van Lingen und Mitarbeiter einen universellen Skalierungsfaktor von 0.95 verwenden, werden in der hier vorliegenden Arbeit die Vanadylfrequenzen und die anderen V-O-Si-Schwingungsfrequenzen unterschiedlich skaliert. Es zeigt sich also, dass die Interpretation der erhaltenen Ergebnisse maßgeblich von den verwendeten Skalierungsschema abhängt und eine Zuordnung anhand der Interpretation von Schwingungsfrequenzen nicht abschließend erfolgen kann.

4.1.5 Schlussfolgerungen

Unterschiedliche Cluster- und QM/MM-Einbettungsmodelle wurden entwickelt und untersucht. Die pyramidalen Modelle sind gut geeignet, um die experimentellen Spektren zu interpretieren. Es treten drei wesentliche Schwingungen auf: Die Vanadylstreckschwingung, die in-phase und die out-of-phase Schwingungen der V-O-Si-Brücke. Durch die Variation der Modelle konnte gezeigt werden, dass insbesondere letztere eine starke Abhängigkeit von der Beladung und der lokalen Struktur hat. Der Einfluss der in den Einbettungsrechnungen auftretenden Kopplungen der Moden der $\text{OV}(\text{O})_3$ -Sites mit anderen Moden wie Bulkmoden des Trägers oder Schwingungen der Hydroxylgruppen auf die Schwingungsfrequenzen ist insgesamt eher gering und führt lediglich zu einer Verbreiterung des Frequenzbereichs einzelner Moden, aber nicht zu einer generellen Verschiebung. Deswegen ist eine gute Vergleichbarkeit zwischen Clustermodellen und QM/MM-Einbettungsmodellen gegeben.

Eine Unterscheidung zwischen monomeren oder dimeren Zentren anhand des Auftretens oder Nicht-Auftretens von bestimmten Banden in den Schwingungsspektren erscheint angesichts der Ergebnisse dieser Untersuchung schwierig: Entgegen früheren Annahmen in der Literatur [5] liegen die für dimere und polymere Spezies charakteristischen V-O-V-Frequenzen nicht im Bereich von $900\text{ bis }940\text{ cm}^{-1}$. Bei dimeren Spezies liegen sie entweder bei $1020\text{ bis }980\text{ cm}^{-1}$, wo sie mit den Vanadylbanden und teilweise mit den V-O-Si-Banden überlappen oder im Bereich 760 cm^{-1} , wo bereits Siliziumdioxid-Moden auftreten. Bei polymeren Zentren mit mehr als zwei Vanadiumatomen traten V-O-V-Schwingungen allerdings bei $880\text{--}840\text{ cm}^{-1}$ auf. Hier wäre vielleicht eine Unterscheidung möglich. Im Experiment

treten in diesem Bereich allerdings keine Ramanbanden für die untersuchten Systeme auf.

Der Vorschlag des Umbrellamodells kann bei Anwendung des hier vorgestellten Skalierungsschemas die experimentellen Spektren nicht beschreiben. Eine endgültige Einschätzung, welches Modell geeigneter ist, ist anhand der Analyse der Spektren - wie bereits beschrieben - nur eingeschränkt möglich. Im nächsten Abschnitt erfolgen deswegen noch weitere Betrachtungen, um die Eignung der beiden Vorschläge zu testen. Kriterium ist dabei die Stabilität der Modelle unter experimentellen Bedingungen.

4.2 Stabilitätsuntersuchungen verschiedener Modelle²

4.2.1 Einführung

Im vorangegangenen Abschnitt wurden Strukturmodelle für Vanadiumoxid auf Siliziumdioxid vorgeschlagen. Es wurde gezeigt, dass die vorgeschlagenen pyramidalen Modelle die experimentellen Schwingungsspektren bezüglich der Lage der Frequenzen weitgehend erklären können. Die Frage der Stabilität dieser Modelle unter realen Bedingungen, d.h. bei Raumtemperatur und bei den experimentellen Temperaturen der Oxidationsreaktionen von im Maximalfall 700 bis 800 K und bei Partialdrücken von Sauerstoff und Wasser, die im Experiment auftreten können, ist Gegenstand dieses Abschnitts.

Die Hydrolyse der V-O-Si-Bindungen des Vanadiumoxidträgerkatalysators bei der Reaktion mit Wasser erfolgt schrittweise: Zunächst wird eine V-O-Si-Brücke hydrolysiert, so dass eine Silanolgruppe sowie eine Hydroxylgruppe am Vanadiumatom entstehen. Laut Nguyen et al. liegen deswegen auf der Oberfläche des Katalysators sowohl die pyramidale Ausgangsstruktur als auch einfach hydroxylierte Spezies vor [94]. Die Reaktion kann durch das Öffnen einer weiteren Brücke fortgesetzt werden. Sind auf der Oberfläche Hydroxylgruppen am Vanadium benachbart, so können laut Gao et al. hydroxylierte Spezies durch einen mehrstufigen Prozess auch Oligomere und schließlich Kettenpolymere bilden [57].

Neben der Untersuchung der Reaktion mit Wasser soll in diesem Kapitel auch versucht werden zu klären, ob die pyramidale Struktur oder die Umbrellastruktur auf der Oberfläche vorliegt. Bei dieser Überlegung ist die Vorstellung hilfreich, dass die Überführung einer pyramidalen Site in eine Umbrella-Site als Teil der Reaktion des Systems mit Wasser und Sauerstoff verstanden werden kann, wie Abbildung 4.6 zeigt:

Durch Reaktion des Clusters mit einem Wassermolekül wird eine der drei V-O-Si-Bindungen gebrochen. Diese Struktur kann dann entweder mit einem weiteren Wassermolekül reagieren, wobei eine zweite V-O-Si-Bindung hydrolysiert wird, oder aber sie kann mit Sauerstoff zu der Umbrella-Struktur reagieren. Alternativ kann zunächst mit Sauerstoff eine Peroxoverbindung gebildet werden. Wenn diese mit Wasser reagiert, bildet sich ebenfalls der Umbrella-Modell-Cluster.

Zur Untersuchung der Stabilität der verschiedenen Spezies unter realistischen Be-

² Teilweise basierend auf [93].

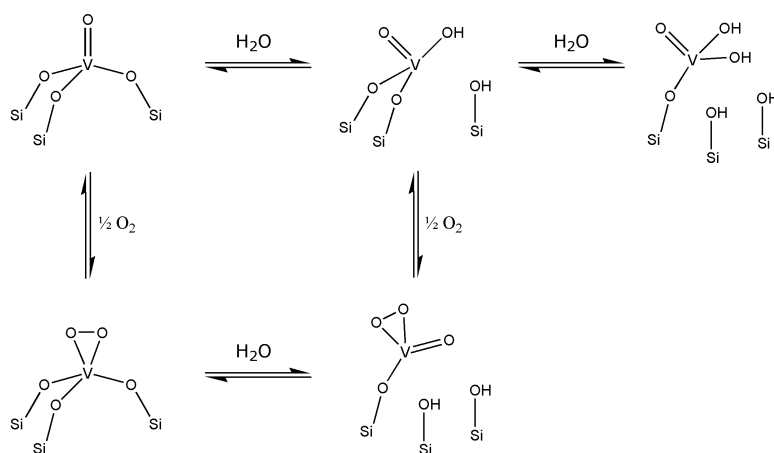


Abbildung 4.6: Reaktionsschema zur Überführung des pyramidalen Modells und des Umbrella-Modells.

dingungen werden Clustermodelle und eingebettete Modelle untersucht und statistische Thermodynamik verwendet. Die wesentlichen thermodynamischen Größen der Enthalpie und der Freien Enthalpie werden bei Raumtemperatur (298 K) und bei 800 K bestimmt. Hieraus werden Phasendiagramme erstellt, die angeben, welche Spezies bei welchen Bedingungen stabil ist. Damit kann bestimmt werden, welche Strukturen für die Untersuchung der Reaktivität als sinnvolle Ausgangspunkte dienen können.

4.2.2 Modelle und Methoden

Modelle

Für die Untersuchung der Stabilität werden die bereits in den vorherigen Kapiteln vorgestellten Modelle **CM1** (Clustermodell) und **CRI L** (QM/MM) verwendet. Das Modell **CRI L** weist geringe intramolekulare Spannung auf und sollte daher die Öffnung der V-O-Si-Brücken nicht künstlich stabilisieren. Da prinzipiell alle drei V-O-Si-Brücken geöffnet werden können, musste diese Modellgröße gewählt werden, um alle umliegenden Atome methodisch stets gleich zu behandeln. Für die Nomenklatur der Cluster wird folgendes Schema angewendet: Zunächst wird das Ausgangsmodell benannt, also **CM1** bzw. **CRI L**, danach folgt ein Kürzel, dass den Cluster näher definiert. Wenn von einem Cluster mehrere Reaktionsisomere untersucht worden sind, so werden diese durch Kleinbuchstaben voneinander unterschieden. Bei den QM/MM-Rechnungen sind in den Abbildungen jeweils nur die eingebetteten Cluster gezeigt, wobei die Umgebung der Vanadiumzentren als Kugel-Stab-Modell hervorgehoben ist.

Methoden

DFT-Clusterberechnungen

Die DFT-Clusterberechnungen erfolgten gemäß der Methode, die in Kapitel 4.1.2 beschrieben worden ist.

QM/MM-Rechnungen

Die QM/MM-Rechnungen erfolgten zunächst gemäß der Methode, die in Kapitel 4.1.2 beschrieben worden ist. Da aber das verwendete Modell zu groß ist, um die zweiten Ableitung der Energie effizient zu berechnen, wurde aus dem Modell ein kleinerer Cluster, der in Abbildung 4.7 gezeigt ist, verwendet. Die optimierten Koordinaten der Atome aus dem großen Cluster, die nicht mehr Teil des kleinen Clusters waren, wurden eingefroren, der kleinere Cluster unter dieser Beschränkung erneut optimiert, mit dem Ausgangscluster verglichen und dann die Frequenzen betrachtet. Um keine unphysikalischen Schwingungen zu berücksichtigen, wurden die zugehörigen Matrixelemente der eingefrorenen Atome aus der Hess'schen Matrix herausprojiziert. Da bei keiner der betrachteten Reaktionen eine wesentliche strukturelle Veränderung, die eines oder mehrere der nicht eingefrorenen Atome betrifft, auftritt, ist dieses Vorgehen gerechtfertigt und der dabei zu erwartende Fehler systematisch und somit für die vergleichende Betrachtung irrelevant. Die Energien des eingebetteten DFT-Clusters beziehen sich stets auf den kleineren reoptimierten Cluster.

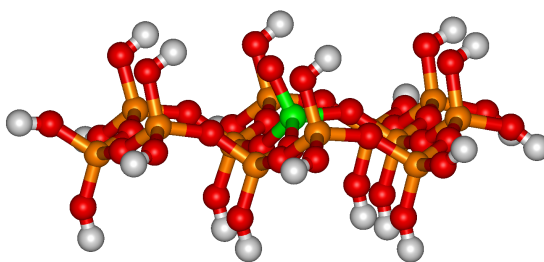
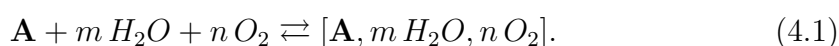


Abbildung 4.7: Der kleinere Cluster zur Berechnung der Schwingungsspektren.

Thermodynamische Betrachtungen

Da sich alle Spezies durch Adsorption von O_2 oder H_2O an das jeweilige Modell **A** bilden lassen, wurde folgende Reaktionsgleichung formuliert:



Um die Freie Reaktionsenthalpie der Reaktion 4.1 zu bestimmen, wird die Methode der *First Principles Statistical Mechanics* [95–97] verwendet, d.h. die Freie Reaktionsenthalpie wird mittels statistischer Thermodynamik aus zuvor berechneten DFT-Werten bestimmt. Diese Methode wurde in mehreren Studien auf Vanadiumoxid-Oberflächen angewendet [98–101].

Für die Freie Reaktionsenthalpie $\Delta G(T, p_{H_2O}, p_{O_2})$ der Reaktion 4.1 gilt:

$$\Delta G(T, p_{H_2O}, p_{O_2}) = \mu_{[\mathbf{A}, m H_2O, n O_2]} - \mu_{\mathbf{A}} - m \mu_{H_2O}^{(g)} - n \mu_{O_2}^{(g)}. \quad (4.2)$$

Die Änderung der Freien Reaktionsenthalpie ergibt sich aus der Differenz der chemischen Potentiale des Produktes ($\mu_{[\mathbf{A}, m H_2O, n O_2]}$) und der chemischen Potentiale der Edukte ($\mu_{\mathbf{A}}$, $\mu_{H_2O}^{(g)}$ und $\mu_{O_2}^{(g)}$).

Für \mathbf{A} als Festkörpermodell (entweder als Cluster oder durch Einbettung beschrieben) und für die gasförmigen Reaktionskomponenten H_2O und O_2 gilt bei Annahme der Gültigkeit des Idealen Gasgesetzes, des Starren Rotators und des Harmonischen Oszillators:

$$\mu_{\mathbf{A}}(T) = E_0 - RT \ln Q_{vib} \quad (4.3)$$

$$\mu^{(g)}(p, T) = E_0 - RT \ln(Q_{vib} + Q_{rot} + Q_{trans}) + RT, \quad (4.4)$$

wobei

$$E_0 = E_{el} + E_{ZPV}. \quad (4.5)$$

E_{el} ist hierbei die totale elektronische Energie und E_{ZPV} die Nullpunktsschwingungsenergie, Q_{vib} , Q_{rot} und Q_{trans} sind die Zustandssummen für Vibration, Rotation und Translation.

Als Referenzpunkt werden 0 K gewählt, so dass das chemische Potential bei 0 K identisch mit der Energie E_0 ist:

$$\mu^{(g)}(0 \text{ K}) = E_0. \quad (4.6)$$

Damit ist dann die Veränderung des chemischen Potentials

$$\mu^{(g)}(p, T) = \mu^{(g)} - E_0 = -RT \ln(Q_{vib} + Q_{rot} + Q_{trans}) + RT. \quad (4.7)$$

Da die Druckabhängigkeit der Gasphasenkomponenten unabhängig von den Schwingungen ist, lässt sich die Veränderung des chemischen Potentials auch als

$$\mu^{(g)}(p, T) = -RT \ln Q_{vib} + \Delta \mu_{druckabh.}^{(g)} + RT \quad (4.8)$$

formulieren, wobei dann

$$\Delta \mu_{druckabh.}^{(g)} = -RT \ln(Q_{rot} + Q_{trans}). \quad (4.9)$$

Somit errechnet sich die Freie Reaktionsenthalpie der Adsorption insgesamt als:

$$\begin{aligned} \Delta G(T, p_{H_2O}, p_{O_2}) = \Delta E_{ads} - RT \ln \frac{Q_{vib}([\mathbf{A}, m H_2O, n O_2])}{Q_{vib}(\mathbf{A}) \cdot Q_{vib}(H_2O)^m \cdot Q_{vib}(O_2)^n} \\ - (m + n) RT - m \Delta \mu_{druckabh.}^{(g)}(H_2O) - n \Delta \mu_{druckabh.}^{(g)}(O_2), \end{aligned} \quad (4.10)$$

hierbei ist dann

$$\Delta E_{ads} = E_0([\mathbf{A}, m H_2O, n O_2]) - E_0(\mathbf{A}) - m E_0(H_2O) - n E_0(O_2). \quad (4.11)$$

4.2.3 Ergebnisse und Diskussion

DFT-Clusterberechnungen

Die Strukturen, die sich ausgehend von dem Clustermodell **CM1** aus dem allgemeinen Reaktionsschema (Abbildung 4.6) ergeben, sind in Abbildung 4.8 gezeigt. Die Reaktionsenergien und die -enthalpien sind in der Tabelle 4.27 und die Freien Reaktionsenthalpien bei 298 K und 800 K bei beispielhaften Drücken sind in Tabelle 4.28 gezeigt.

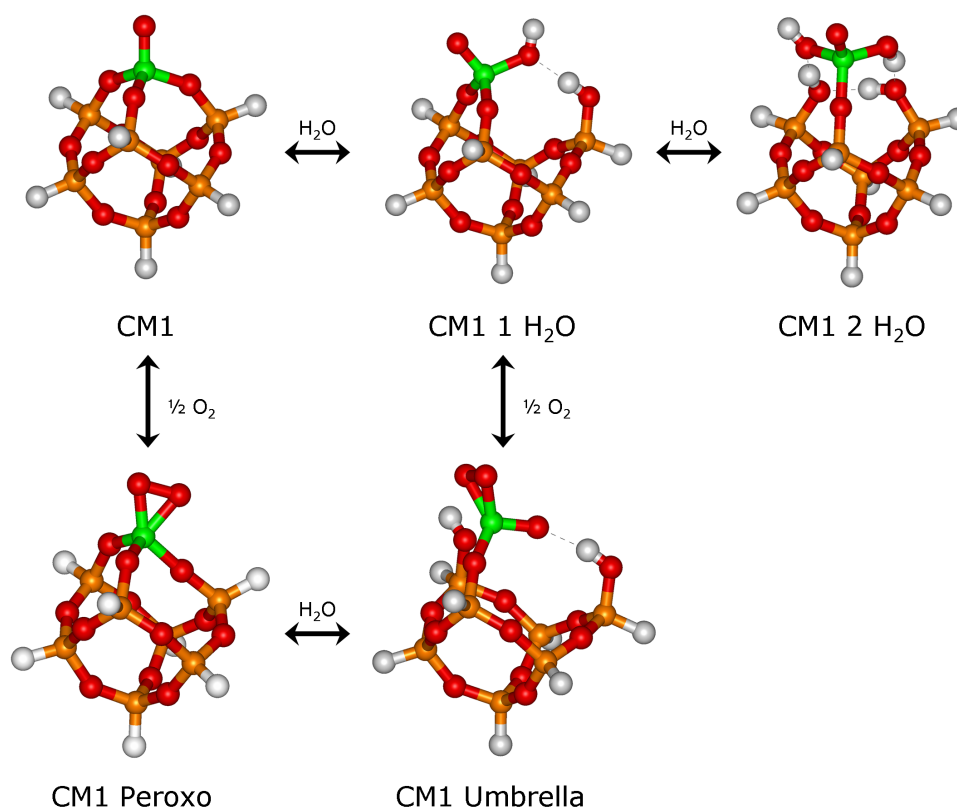


Abbildung 4.8: Reaktionsschema für das Clustermodell **CM1**.

Die Adsorption von Wasser ist sowohl bei 298 K als auch bei 800 K exotherm (siehe Tab. 4.27), wobei die Adsorption von zwei Wassermolekülen (**CM1 2 H₂O**) zu einer günstigeren Struktur führt, die durch ein Netz von Wasserstoffbrückenbindungen stabilisiert wird. Bei der Reaktion mit nur einem Wassermolekül zu **CM1 1 H₂O** bildet sich hingegen nur eine Wasserstoffbrücke aus. Insgesamt ist die Adsorption von Wasser bezüglich der Enthalpie deutlich von der Temperatur abhängig. Die Reaktion zu der Peroxoverbindung **CM1 Peroxo** und auch die Reaktion zu der Umbrella-Verbindung **CM1 Umbrella** sind beide deutlich endotherm, wobei die Bildung der Peroxoverbindung nur wenig temperaturabhängig

Tabelle 4.27: Reaktionsenergien und -enthalpien für die Umsetzung von **CM1** mit Wasser und Sauerstoff in kJ/mol.

Reaktion	ΔE	ΔE^0	ΔH_{298}^0	ΔH_{800}^0
CM1 + 1 $H_2O \rightleftharpoons$ CM1 1 H₂O	-27	-20	-19	-9
CM1 + 2 $H_2O \rightleftharpoons$ CM1 2 H₂O	-71	-52	-55	-36
CM1 + 0.5 $O_2 \rightleftharpoons$ CM1 Peroxo	136	139	138	143
CM1 + 1 H_2O + 0.5 $O_2 \rightleftharpoons$ CM1 Umbrella	126	137	122	139

Tabelle 4.28: Freie Reaktionsenthalpien für die Umsetzung von **CM1** mit Wasser und Sauerstoff in kJ/mol.

Reaktion	ΔG_{298}^0	$\Delta G_{298}^0 - \Delta E$	ΔG_{800}^0
CM1 + 1 $H_2O \rightleftharpoons$ CM1 1 H₂O	13	40	66
CM1 + 2 $H_2O \rightleftharpoons$ CM1 2 H₂O	25	96	156
CM1 + 0.5 $O_2 \rightleftharpoons$ CM1 Peroxo	182	46	268
CM1 + 1 H_2O + 0.5 $O_2 \rightleftharpoons$ CM1 Umbrella	166	40	198

Die ΔG gelten für jeweils 1 bar Wasser- bzw. Sauerstoffpartialdruck. Für die Reaktion zu **CM1 Umbrella** wurde jeweils ein Wasser- bzw. Sauerstoffpartialdruck von 0.5 bar angenommen.

ist.

Um den Einfluss der Schwingungen darzustellen, ist in der dritten Spalte von Tabelle 4.28 die Differenz von ΔG_{298}^0 und ΔE gezeigt. Die Differenz liegt jeweils bei 40 bis 46 kJ/mol und variiert nur wenig. Ausnahme ist die Reaktion mit zwei Wassermolekülen, bei der der Anteil in etwa dem doppelten Anteil der Umsetzung mit einem Wassermolekül entspricht.

Zur Berechnung der Stabilität der fünf betrachteten Strukturen wird die Freie Reaktionsenthalpie der vier berücksichtigten Reaktionen gemäß Gleichung 4.10 berechnet. Der jeweils niedrigste Wert bei einem bestimmten Wasserdampfpartialdruck und Sauerstoffpartialdruck wird als zweidimensionaler Plot dargestellt. Das Ausgangsclustermodell **CM1** wird dabei als Nullpunkt definiert. Die Stabilitätsplots der Systeme für 298 K und 800 K sind in den Abbildungen 4.9 und 4.10 gezeigt.

Bei Raumtemperatur und atmosphärischen Bedingungen bezüglich Luftfeuchtigkeit und Sauerstoffpartialdruck ist der Ausgangscluster **CM1** am stabilsten. In Tabelle 4.28 ist gezeigt, dass bei einem Bar Druck der jeweiligen Gasphase alle Reaktionen endergonisch sind. Erst bei einem Wasserpartialdruck von über 10^2

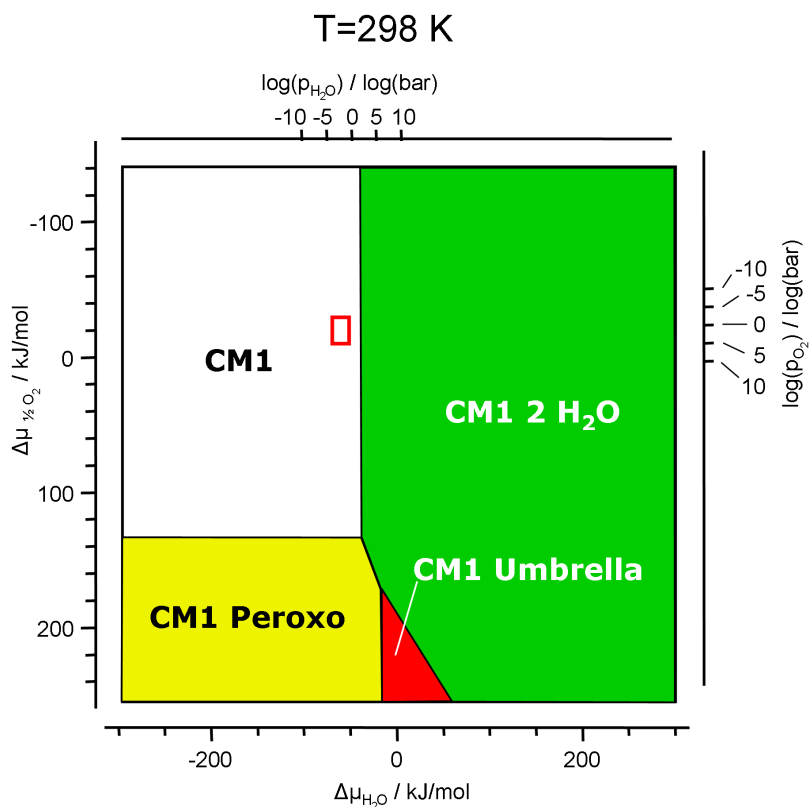


Abbildung 4.9: Stabilität der Clustermodelle bezüglich Wasser und Sauerstoff bei 298K.

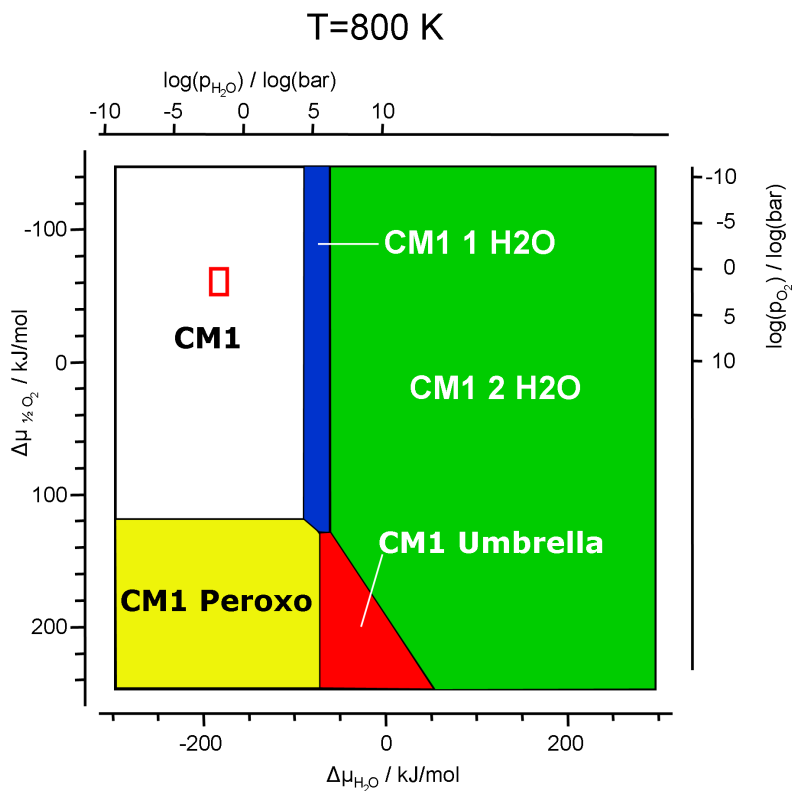


Abbildung 4.10: Stabilität der Clustermodelle bezüglich Wasser und Sauerstoff bei 800K.

bar wird die zweifach hydroxylierte Struktur **CM1 2 H₂O** stabiler, ohne dass zuvor die einfach hydroxylierte Struktur **CM1 1 H₂O** aufgetreten wäre. Die Peroxostruktur **CM1 Peroxo** würde erst bei einem Sauerstoffdruck von über 10^{55} bar stabil. Die Umbrellastruktur **CM1 Umbrella** ist erst bei noch höherem Sauerstoffpartialdruck von 10^{69} bar bei gleichzeitigem Wasserpartialdruck von etwa 10^6 bar stabil. Somit ist gezeigt, dass unter realistischen Bedingungen lediglich die pyramidale Ausgangsstruktur **CM1** auftritt. Um den Unsicherheitsbereich der DFT-Methode zu verdeutlichen, ist in Abbildung 4.9 ein rotes Rechteck eingezeichnet. Es umschließt den Fehlerbereich der Methode von ± 10 kJ/mol ausgehend von einem Wasserpartialdruck von 10^{-2} bar, der bei Reaktionen, bei denen Wasser entsteht, erwartet werden kann [102], und einem Sauerstoffpartialdruck von einem Bar. Lediglich **CM1** kommt in diesem Bereich vor.

Auch bei 800 K und atmosphärischen Bedingungen ist der Ausgangscluster **CM1** am stabilsten und auch bei dieser Temperatur sind alle Reaktionen bei einem Bar Atmosphäre endergonisch (siehe Tab. 4.28). Nun ist auch der einfach hydroxylierte Cluster **CM1 1 H₂O** in einem engen Bereich, bei einem Wasserdruck zwischen 10^4 und 10^6 bar, stabil. Bei höherem Wasserdruck würde wieder der doppelt hydroxylierte Cluster **CM1 2 H₂O** stabil sein. Die Peroxostruktur **CM1 Peroxo** ist zwar bei einem niedrigeren Sauerstoffpartialdruck als bei 298 K stabil, aber der Druck von über 10^{25} bar ist trotzdem sehr hoch. In einem Bereich eines Wasserdampfdrucks über 10^5 bar und eines Sauerstoffpartialdrucks von über 10^{27} bar ist auch die Umbrellastruktur stabil. Die Darstellung des Stabilitätsplots in Abbildung 4.10 weist wie auch bei 298 K eine Abschätzung des Fehlerbereichs auf. Auch bei 800 K tritt unter realistischen Bedingungen von den untersuchten Strukturen nur **CM1** auf.

Einbettungsrechnungen

Ein Reaktionsschema für das **CRI L**-Modell entsprechend Abbildung 4.6 ist in Abbildung 4.11 gezeigt. Die zugehörigen Reaktionsenergien und -enthalpien bei 298 und 800 K können der Tabelle 4.29 entnommen werden. Freie Reaktionsenthalpien bei 298 K und 800 K bei beispielhaften Drücken finden sich in Tabelle 4.30.

Wie schon weiter oben angemerkt, ist in dem Cristobalitmodell die Adsorption von Wasser unter Bruch einer V-O-Si-Brücke an den drei möglichen Stellen unterschiedlich. In der Tabelle 4.29 ist gezeigt, dass die Reaktionsenergien, je nach dem welche Bindungen gebrochen werden, um bis zu 13 kJ/mol für die Umset-

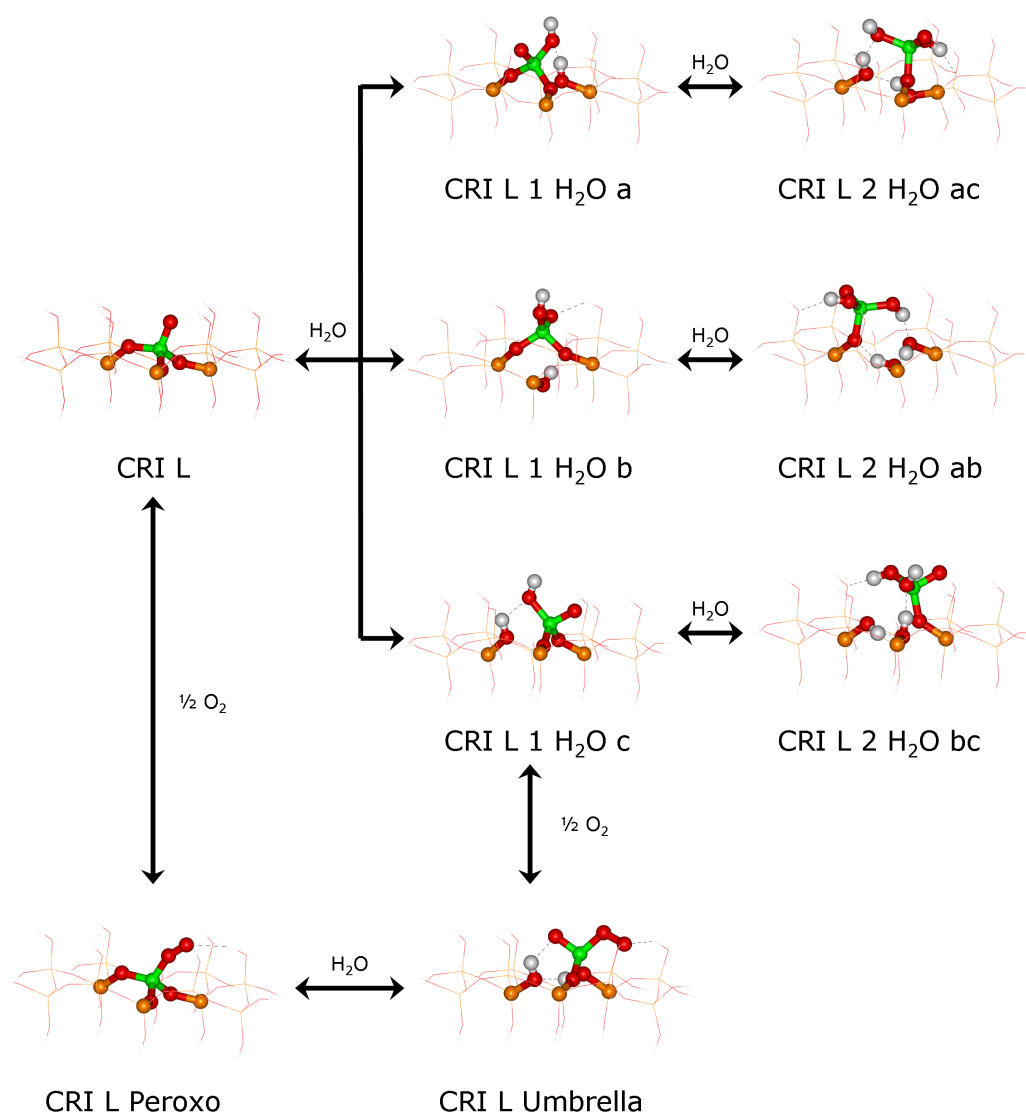


Abbildung 4.11: Reaktionsschema für die QM/MM-Modelle **CRI L**.

Tabelle 4.29: Reaktionsenergien und -enthalpien für die Umsetzung von **CRIL** mit Wasser und Sauerstoff in kJ/mol.

Reaktion	ΔE_{ads}	ΔE_{ads}^0	$\Delta H_{ads,298}^0$	$\Delta H_{ads,800}^0$
CRIL + 1 H ₂ O \rightleftharpoons CRIL 1 H₂O a	4	7	28	16
CRIL + 1 H ₂ O \rightleftharpoons CRIL 1 H₂O b	6	9	30	18
CRIL + 1 H ₂ O \rightleftharpoons CRIL 1 H₂O c	-14	-6	11	-2
CRIL + 2 H ₂ O \rightleftharpoons CRIL 2 H₂O ab	-66	-47	-12	-37
CRIL + 2 H ₂ O \rightleftharpoons CRIL 2 H₂O ac	-27	-11	23	-1
CRIL + 2 H ₂ O \rightleftharpoons CRIL 2 H₂O bc	-56	-43	-9	-33
CRIL + 0.5 O ₂ \rightleftharpoons CRIL Peroxo	189	190	197	191
CRIL + 1 H ₂ O + 0.5 O ₂ \rightleftharpoons CRIL Umbrella	184	199	226	208

Tabelle 4.30: Freie Reaktionsenthalpien für die Umsetzung von **CRIL** mit Wasser und Sauerstoff in kJ/mol.

Reaktion	ΔG_{298}^0	$\Delta G_{298}^0 - \Delta E$	ΔG_{800}^0
CRIL + 1 H ₂ O \rightleftharpoons CRIL 1 H₂O a	36	32	77
CRIL + 1 H ₂ O \rightleftharpoons CRIL 1 H₂O b	38	32	80
CRIL + 1 H ₂ O \rightleftharpoons CRIL 1 H₂O c	26	40	90
CRIL + 2 H ₂ O \rightleftharpoons CRIL 2 H₂O ab	18	84	116
CRIL + 2 H ₂ O \rightleftharpoons CRIL 2 H₂O ac	52	79	146
CRIL + 2 H ₂ O \rightleftharpoons CRIL 2 H₂O bc	20	76	112
CRIL + 0.5 O ₂ \rightleftharpoons CRIL Peroxo	229	40	311
CRIL + 1 H ₂ O + 0.5 O ₂ \rightleftharpoons CRIL Umbrella	221	37	245

Die ΔG gelten für jeweils 1 bar Wasser- bzw. Sauerstoffpartialdruck. Für die Reaktion zu **CRIL Umbrella** wurde jeweils ein Wasser- bzw. Sauerstoffpartialdruck von 0.5 bar angenommen.

zung mit einem Wassermolekül und um bis zu 36 kJ/mol für die Umsetzung mit zwei Wassermolekülen variieren. Im Vergleich zu den isolierten Clustern ist bei der Einbettung die energetisch günstigste Reaktion mit einem Wassermolekül zu **CRI L H₂O c** um 14 kJ/mol weniger exotherm, und die günstigste doppelte Hydroxylierung zu **CRI L H₂O ab** um 5 kJ/mol weniger exotherm. Im Vergleich zueinander ist die Reaktionsenthalpie der einfachen Hydroxylierung um 41 kJ/mol höher als die der günstigsten doppelten Hydroxylierung. Wie auch schon bei den DFT-Clusterberechnungen ist die Lage des Reaktionsgleichgewichts deutlich temperaturabhängig.

Die Reaktion mit Sauerstoff, die zu der Peroxostruktur **CRI L Peroxo** führt, hat bei der Einbettung eine um 51 kJ/mol höhere Reaktionsenergie als bei dem isolierten Cluster. Sie ist aber, ebenso wie beim isolierten Cluster zuvor, stark endotherm und nur wenig temperaturabhängig. Dieses Resultat ist in Übereinstimmung mit experimentellen Untersuchungen an V₂O₃: Da die oberste Schicht einer vanylterminierten V₂O₃-Oberfläche Ähnlichkeit mit der Oberfläche V₂O₅ auf SiO₂ hat, sollte sie auch ein ähnliches chemisches Verhalten zeigen. In einer Studie von Kühlenbeck et al. [103] wurde die Interaktion von Sauerstoff auf einer reduzierten V₂O₃(0001)-Oberfläche mit XPS, IRAS und DFT-Rechnungen untersucht. Es war dabei möglich, eine Peroxospezies zu identifizieren, die allerdings nur in einem Temperaturbereich zwischen 80 und 210 K auftrat. Es wird vermutet, dass diese Spezies lediglich metastabil ist und aus kinetischen Gründen auftritt. Bei höheren Temperaturen waren hauptsächlich Vanadylspezies nachweisbar.

Die Reaktionsenergie zur Umbrellastruktur **CRI L Umbrella** liegt bei 199 kJ/mol und somit von allen hier betrachteten Reaktionen am höchsten. Die Reaktion ist ebenfalls stark endotherm und von der Temperatur abhängig. Wie auch schon bei den Berechnungen der Cluster ist in Tabelle 4.30 in der dritten Spalte die Differenz von ΔG_{298}^0 und ΔE berechnet worden, um den Einfluss der Schwingungen zu zeigen. Wie bereits bei den Clusterrechnungen variiert die Differenz nur wenig.

Auch bei den Einbettungsrechnungen wurden die Freien Reaktionsenthalpien und ihre Druckabhängigkeit bzgl. Wasser und Sauerstoff für 298 K und 800 K berechnet, um zu bestimmen, welche Struktur unter den jeweiligen Bedingungen im Gleichgewicht vorliegt. Als Nullpunkt der Betrachtungen wurde die Ausgangsstruktur **CRI L** definiert. Die zugehörigen Stabilitätsplots finden sich in den Abbildungen 4.12 und 4.13. Auch in diesen Abbildungen sind wieder Abschätzung bezüglich des methodischen Fehlers gezeigt, die einen Bereich von ± 10 kJ/mol um einen Wasserpartialdruck von 10^{-2} bar und 1 bar Sauerstoffpartialdruck umschlie-

ßen.

Wie der Abbildung 4.12 zu entnehmen ist, sind bei 298 K im gezeigten Bereich, der identisch ist mit dem Bereich, der bei den Clusterrechnungen gezeigt wurde, dieselben vier Strukturen thermodynamisch stabil, die auch schon im Cluster auftraten. Bei geringen Wasser- und Sauerstoffpartialdrücken und auch bei Standardbedingungen ist der Ausgangscluster **CRI L** stabil. Ab einem Wasserpartialdruck von 10^3 bar wird die doppelt hydroxylierte Struktur **CRI L 2 H₂O ab** stabil. Die dritte Struktur im Plot ist die Peroxostruktur **CRI L Peroxo**, die allerdings erst bei einem chemischen Potential des Sauerstoffs thermodynamisch stabil wird, das einem Sauerstoffpartialdruck von 10^{72} bar entspricht. Schließlich ist in einem kleinem Teil des beobachteten Bereichs die Struktur **CRI L Umbrella** stabil. Dies ist bei chemischen Potentialen der Fall, die Wasserpartialdrücken von 10^7 bar und Sauerstoffdrücken von 10^{94} bar entsprechen würden. Die einfach hydroxylierten Strukturen **CRI L 1 H₂O a**, **CRI L 1 H₂O b** und **CRI L 1 H₂O c** treten bei keinen Bedingungen auf.

Insgesamt ist also auch bei der Einbettungsrechnung bei 298 K unter experimentellen Bedingungen lediglich die Ausgangsstruktur **CRI L** stabil. Alle anderen Strukturen sind in diesem Modell ungünstiger als sie es bei den DFT-Clustermodellen waren. Dies gilt insbesondere für die Peroxostruktur, aber auch für die Umbrellastruktur. Die Abbildung 4.13 zeigt den Stabilitätsplot bei 800 K. Wie schon bei 298 K treten auch bei 800 K vier stabile Phasen auf. Bei geringen Partialdrücken von Wasser und Sauerstoff sowie unter Standardbedingungen ist **CRI L** stabil. Ab einem chemischen Potential des Wassers, das einem Druck von 10^4 bar entspricht, wird eine mit zwei Wassermolekülen hydrolysierte Struktur thermodynamisch stabil. Bei 800 K ist das allerdings **CRI L 2 H₂O bc** und nicht wie bei 298 K **CRI L 2 H₂O ab**. Bei einem chemischen Potential des Sauerstoffs, das einem Druck von 10^{31} bar entspricht, ist die Peroxostruktur **CRI L Peroxo** stabil. Die Umbrellastruktur würde bei 800 K bei einem Wasserdruck von 10^6 bar und einem Sauerstoffdruck von 10^{38} bar stabil. Anders als bei den DFT-Clusterberechnungen tritt keine der einfach hydroxylierten Strukturen auf.

Wie auch schon bei 298 K ist somit unter experimentellen Bedingungen nur die Ausgangsstruktur **CRI L** stabil. In den Abbildungen 4.12 und 4.13 sind mit Hilfe roter Rechtecke wiederum jeweils Fehlerbereiche von ± 10 kJ/mol bei 10^{-2} bar Wasserpartialdruck und einem Bar Sauerstoffpartialdruck eingezeichnet.

Insgesamt sind bei 298 und bei 800 K und einem Bar Gasatmosphäre alle betrachteten Reaktionen endergonisch (siehe Tab. 4.30).

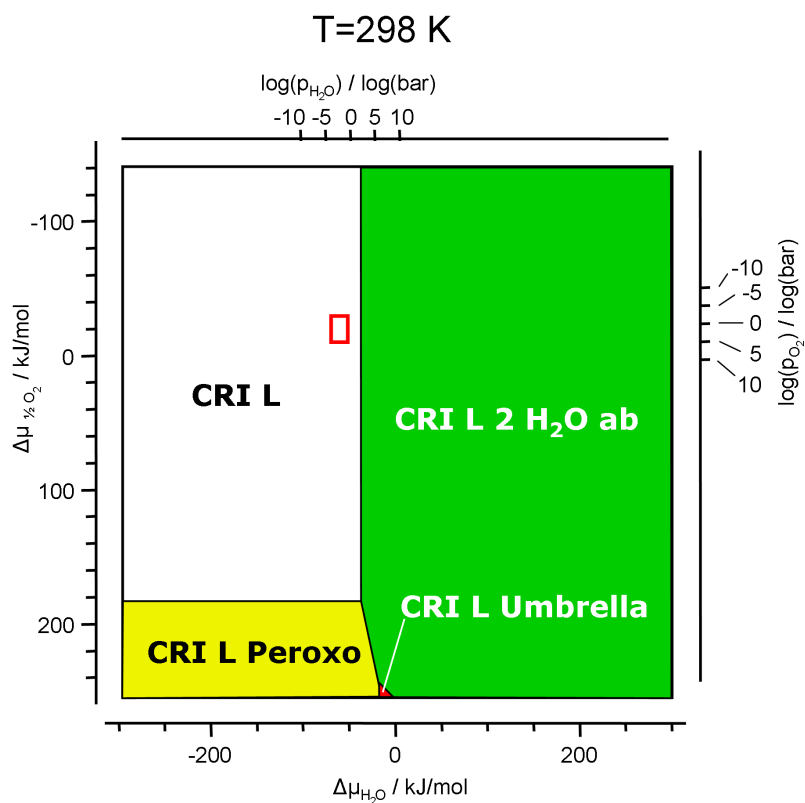


Abbildung 4.12: Stabilität der QM/MM-Modelle bezüglich Wasser und Sauerstoff bei 298K.

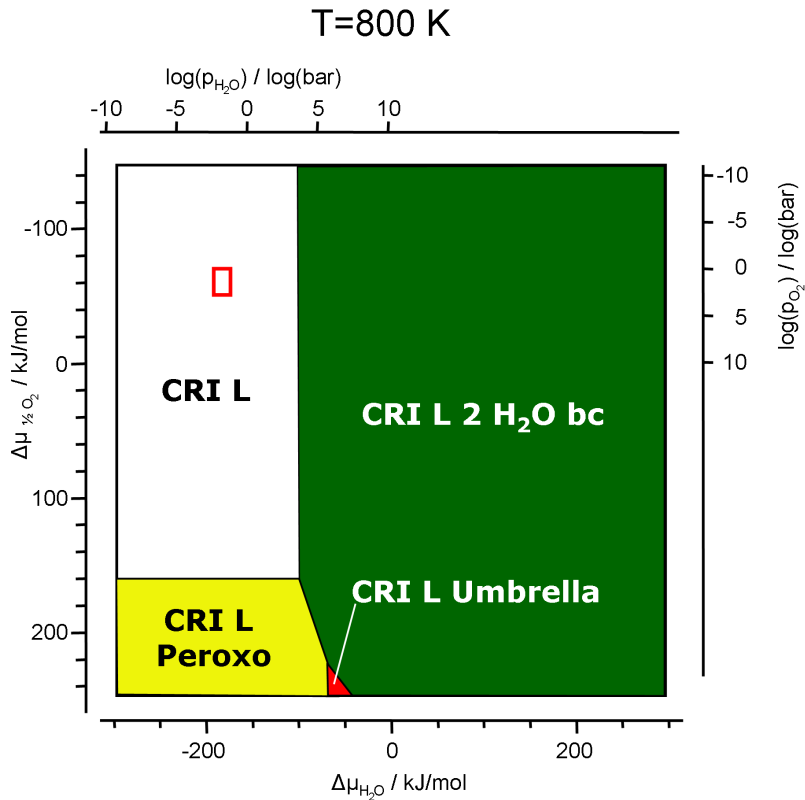


Abbildung 4.13: Stabilität der QM/MM-Modelle bezüglich Wasser und Sauerstoff bei 800K.

4.2.4 Schlussfolgerungen

Die Reaktion von zwei Modellen für Vanadiumoxid auf SiO_2 mit Wasser und Sauerstoff wurde untersucht. Es wurde zum Einen das Clustermodell **CM1** und zum Anderen das QM/MM-Modell **CRI L** betrachtet. Für beide Modelle wurden Reaktionsenergien und -enthalpien bei 298 K und bei 800 K berechnet. Ebenso wurde eine Betrachtung der Freien Reaktionsenthalpie in Abhängigkeit der Partialdrücke von Wasserdampf und Sauerstoff durchgeführt und untersucht, welche Struktur jeweils im thermodynamischen Gleichgewicht vorliegt.

Bei den DFT-Clusterberechnungen ergab sich, dass die Umsetzungen mit Wasser exotherm ist, wobei die Umsetzung mit zwei Wassermolekülen stärker exotherm ist als die mit nur einem Wassermolekül. Die Reaktion zu einer Peroxospezies ist endotherm, ebenso die Reaktion mit Sauerstoff und Wasser zu der Umbrella-spezies. Bei der Betrachtung der thermodynamischen Stabilität ergab sich, dass bei beiden untersuchten Temperaturen unter experimentellen Bedingungen jeweils die Ausgangsstruktur thermodynamisch stabil ist. Insbesondere Peroxo- und Umbrellastruktur werden erst bei experimentell nicht zugänglichen Drücken stabil. Alle betrachteten Reaktionen sind bei einem Bar Atmosphäre der jeweils berücksichtigten Gase endergonisch.

Bei den Einbettungsrechnungen wurde festgestellt, dass die Reaktionen mit einem Wassermolekül schwach endotherm sind, im Fall der Struktur **CRI L H₂O c** schwach exotherm. Die Reaktionsenergien der jeweils günstigsten Energie bewegen sich im Bereich der Reaktionsenergien der Clusterberechnungen. Die Umsetzung zur Peroxostruktur und zur Umbrellastruktur ist stark endotherm und die Reaktionsenergie ist höher als bei den Clusterberechnungen. Die Betrachtung der thermodynamischen Stabilität ergab auch hier, dass unter experimentellen Bedingungen bei beiden untersuchten Temperaturen die Ausgangsstruktur **CRI L** die stabile Phase ist. Auch bei der Einbettung werden Peroxo- und Umbrellastruktur erst bei experimentell nicht zugänglichen Drücken stabil, die sogar noch höher sind als bei den Clusterberechnungen. Wiederum sind alle betrachteten Reaktionen bei einem Bar Atmosphäre der jeweiligen Gase endergonisch.

Die Untersuchungen zur Umsetzung mit Sauerstoff stimmen mit der Interpretation der Untersuchungen von Kühlenbeck et al. zu der $\text{V}_2\text{O}_3(0001)$ -Oberfläche überein [103].

Insgesamt ergab sich, dass, unabhängig von der angewendeten Methode, die Umbrellastruktur unter realistischen Reaktionsbedingungen keinerlei Bedeutung hat. Auch die teilweise experimentell beobachtete Hydrolyse [56] tritt bei den Stabilitätsberechnungen der untersuchten Modellsysteme unter den Bedingungen des

Experiments nicht auf, denn die hydroxylierten Spezies sind unter diesen Bedingungen nicht stabil. Bei Berücksichtigung des methodischen Fehlers von etwa ± 10 kJ/mol ist ihr Vorkommen in Abhängigkeit vom an der Oberfläche vorherrschendem Wasserpartialdruck allerdings auch nicht völlig auszuschließen.

Kapitel 5

Die Oxidative Dehydrierung von Propan zu Propen

5.1 Einführung

Wie bereits beschrieben, sind Alkene begehrte Ausgangsprodukte für komplexe Synthesen in der chemischen Industrie. Ein Weg der Alkensynthese ist die Katalyse mit geträgerten Vanadiumoxidkatalysatoren durch Oxidative Dehydrierung. Ein Vorteil der ODH besteht beispielsweise darin, dass eine Regeneration des Katalysators aufgrund von Ablagerungen fester Kohlenstoffreste unnötig ist. Allerdings können als mögliche Nebenreaktionen der Umsetzung zu niederen Alkenen, die reaktiver sind als Alkane, die Weiterreaktion dieser zu CO/CO₂ als Totaloxidation bzw. die direkte Reaktion der Alkane zu diesen unerwünschten Nebenprodukten auftreten. Um den Anteil an Nebenreaktionen weitgehend zurückdrängen zu können, ist eine genaue Kenntnis der einzelnen Elementarschritte der ODH von Alkanen zu Alkenen erforderlich. In einem kürzlich erschienenen Übersichtsartikel von Cavani et. al. wird ein guter Überblick über den aktuellen Stand der Forschung und die Hindernisse bei der industriellen Anwendung der katalytischen ODH von Ethan und n-Propan gegeben [2].

Eine Studie, die die ODH-Reaktion von Propan zu Propen (ODP) mit Clustermodellen des POSS-Typs untersucht und die auch eine Betrachtung aus kinetischer Sicht anschließt, ist kürzlich von Rozanska et al. erschienen [34]. Im Rahmen dieser Untersuchung wurde der Reaktionsweg an einem Clustermodell mit einem Vanadiumzentrum untersucht. Es wurden Intermediatstrukturen und Strukturen der Übergangszustände berechnet. Die Übertragung eines Wasserstoffradikals auf den Vanadylsauerstoff ist der Studie nach der erste und zugleich geschwindigkeitsbestimmende Reaktionsschritt. Gleichzeitig wird in diesem Schritt das zentrale

Vanadiumatom von $V^V(d^0)$ zu $V^{IV}(d^1)$ reduziert. Rozanska et al. konnten zeigen, dass diese Intermediatstruktur am besten durch einen Broken-Symmetry-Zustand beschrieben wird, wenngleich auch Open-Shell-Singulett und Triplett-Zustand bei nahe entartet sind. Von dieser Intermediatstruktur aus können dann mehrere Reaktionen erfolgen: Propen kann direkt gebildet werden, indem entweder ein zweites Wasserstoffradikal auf das Sauerstoffatom der Vanadylgruppe oder alternativ auf ein V-O-Si-Sauerstoffatom übertragen wird. Das letztere Intermediat kann auch durch zwischenzeitliche Bildung eines Isopropanolmoleküls, formal ein $V^{III}(d^2)$ -Zustand, entstehen. Dieser Reaktionsweg ist bzgl. der Energie der Übergangszustände auch der energetisch günstigste. Der beschriebene Ausschnitt des Gesamtreaktionsschemas ist in Abbildung 5.1 gezeigt, für das Gesamtreaktionsschema sei auf [34] verwiesen.

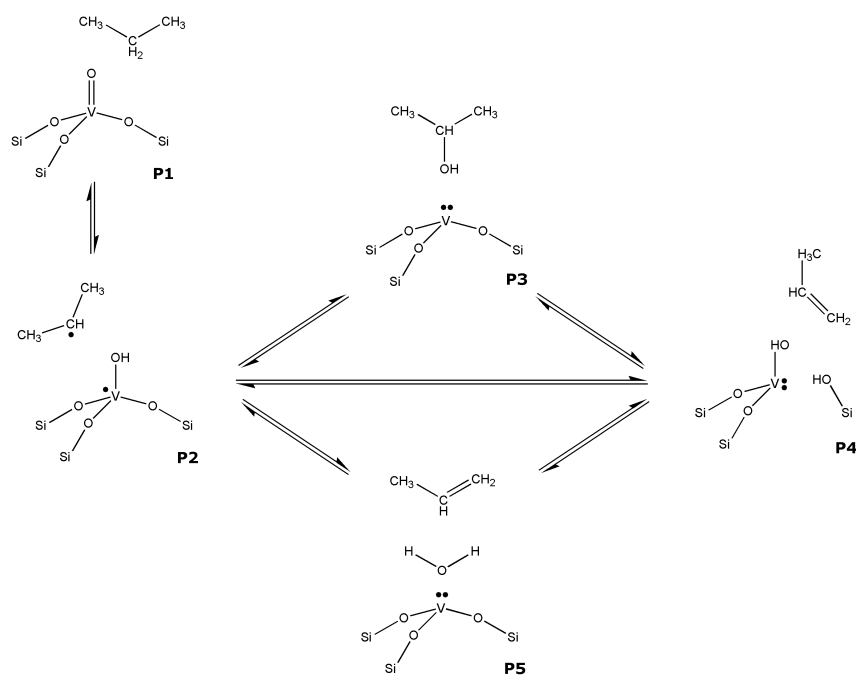


Abbildung 5.1: Ausschnitt aus dem Gesamtreaktionsschema der Reaktion von Propan zu Propen auf einem auf SiO_2 geträgerten V_2O_5 -Katalysator.

Da für die Oxidationsreaktionen der Vanadiumoxid-Trägerkatalysatoren ein Mars-van-Krevelen-Mechanismus [104] angenommen wird, ist die Reoxidation des Katalysators nicht Teil der Untersuchung gewesen, sie ist jedoch inzwischen in einer separaten Studie von Rozanska et al. untersucht worden [105].

In [34] wurde gezeigt, dass es kinetisch günstiger ist, wenn, ausgehend von der ersten Intermediatstruktur, zunächst das C_3H_7 -Radikal desorbiert. Das Radikal reagiert danach an einem zweiten $V^V(d^0)$ -Zentrum und bildet Propan. Ursache

hierfür ist, dass die Reaktionsbarriere für den zweiten Wasserstofftransfer deutlich über der Barriere des ersten Transfers liegt. Der Reaktionsmechanismus beruht also auf kooperierenden monomeren Reaktionszentren. Dieser Mechanismus ist in Abbildung 5.2 dargestellt.

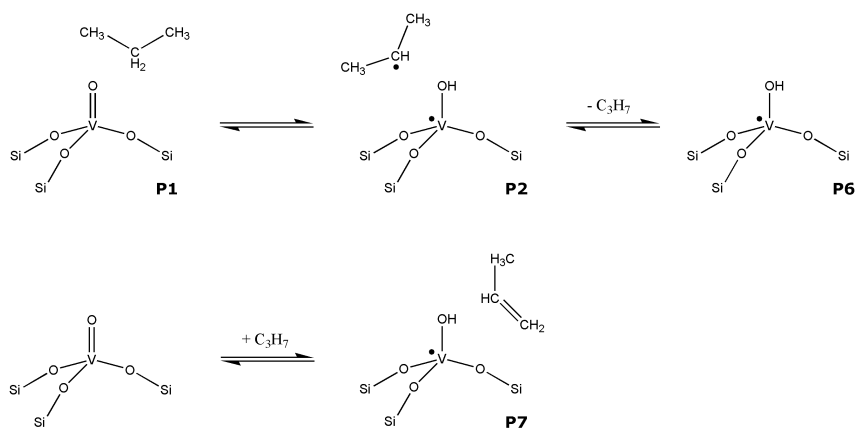


Abbildung 5.2: Der Reaktionsmechanismus der kooperierenden monomeren Reaktionszentren für die ODP.

Ziel dieses Kapitels ist es, die Ergebnisse von [34] auf unterschiedliche QM/MM-Modelle zu übertragen und abzuschätzen, in wie weit die Ergebnisse aus Clusterrechnungen mit verschiedenen Oberflächenmodellen übereinstimmen. Es soll also geprüft werden, wie sensitiv die Reaktion für Veränderungen auf der Oberfläche ist. Insbesondere sollen auch Modelle untersucht werden, in denen mehrere Vanadiumzentren benachbart sind, um den Mechanismus der kooperierenden monomeren Zentren zu untersuchen.

5.2 Modelle und Methoden

5.2.1 Modelle

Clustermodelle

Für die DFT-Clusterberechnungen wurden Strukturen untersucht, die sich aus den Clustermodellen **CM1** und **CM2** ableiten. Die Clusterrechnungen aus der Veröffentlichung [34] beziehen sich ebenfalls auf Strukturen, die aus dem POSS-Clustermodell **CM1** abgeleitet wurden. Die Nomenklatur der Cluster in diesem Kapitel leitet sich aus dem Namen des Ausgangsmodells ab, gefolgt von einem **P** für die Reaktion von Propan sowie einer Nummer für dem jeweils betrachteten Cluster.

Modelle für die QM/MM-Einbettungsrechnungen

Die Untersuchung der ODP erfolgt mit Slabmodellen, die bereits in den vorigen Kapiteln vorgestellt worden sind. Da sich aber zeigte, dass es bei Verwendung kleiner eingebetteter Cluster zu unphysikalischen Wechselwirkungen zwischen dem durch Kraftfelder beschriebenen Teil der Oberfläche und dem Kohlenwasserstoff kommt, mussten die Cluster hinreichend groß gewählt werden, um diese methodischen Artefakte auszuschließen. Dazu wurden die den Vanadylgruppen benachbarten Hydroxylgruppen in den Cluster einbezogen. Deswegen wurden das Cristobalitmodell **CRI L** und ein Edingtonitmodell **EDI L**, in das ein größerer Cluster der Zusammensetzung $\text{VSi}_{21}\text{O}_{54}\text{H}_{19}$ (Abb. 5.3) eingebettet wurde, verwendet. Durch die größere Einheitszelle ändern sich die Bindungslängen und Bindungswinkel kaum. Zur Untersuchung der Redoxschritte werden zusätzlich die Adduktmodelle **ADD 1 S**, **ADD 2a**, **ADD 2b**, **ADD 3** und **ADD 4** verwendet. Die Nomenklatur der eingebetteten Cluster ist analog der Bezeichnung der Clustermodelle: Zunächst wird der Modelltyp genannt, darauf folgt ein **P** und dann eine Nummer. Sollten von einem eingebetteten Cluster unterschiedliche Isomere untersucht worden sein, so werden diese durch abschließende Buchstaben von einander unterschieden. Die Abbildungen zeigen jeweils nur den eingebetteten Cluster. Um die Umgebung des reaktiven Zentrums deutlicher darzustellen, ist sie jeweils als Kugel-Stab-Modell hervorgehoben.

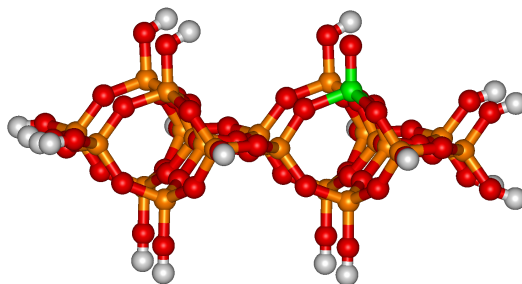


Abbildung 5.3: Darstellung des Clusters des Modells **EDI L**.

Modelle für die DFT-Rechnungen unter periodischen Randbedingungen

Um einen Vergleich der Einbettungsrechnungen mit DFT-Rechnungen unter periodischen Randbedingungen durchzuführen, wurde das **EDI**-Modell ausgewählt. Die Einheitszelle hat die Zusammensetzung $\text{VO}_{99}\text{Si}_{44}\text{H}_{17}$ und die Zellparameter $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, $a = 19.4 \text{ \AA}$, $b = 21 \text{ \AA}$, $c = 25 \text{ \AA}$. Im Gegensatz zum QM/MM-Modell **EDI (QMPOT)** besteht das periodische Modell **EDI (VASP)** nur aus

einer Lage der charakteristischen Käfige des Edingtonit. Das Modell ist in Abbildung 5.4 gezeigt.

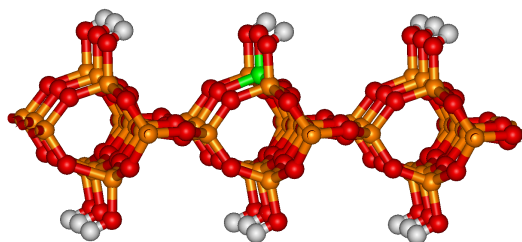


Abbildung 5.4: Darstellung der Einheitszelle des Modells **EDI_{VASP}**.

5.2.2 Methoden

QM/MM-Rechnungen

Die QM/MM-Rechnungen erfolgten gemäß der Methode, die in Kapitel 4.1.2 beschrieben worden ist. Zur Bestimmung der Übergangszustände wurde zunächst für Clusterausschnitte eine intermediäre Struktur aus Edukt und Produkt mit der QST2-Methode [106,107] von GAUSSIAN03 [108] voroptimiert. Die so erhaltene Struktur wurde danach in TURBOMOLE als gesuchter Übergangszustand identifiziert und anschließend eingebettet. Das eingebettete Modell wurde dann abschließend mit QMPOT unter Einsatz der EVB-Methode [109] im Kraftfeldteil und unter Festhalten der wesentlichen Strukturparameter optimiert. Die kritischen Parameter für die EVB-Methode sind in diesem Fall einerseits der Abstand zwischen Vanadylsauerstoff und dem zu übertragenden Wasserstoff und andererseits der Abstand dieses Wasserstoffs zum zentralen Kohlenstoffatom des Propan. Als Parameter des Kopplungselements wurden $r_0 = 1.37 \text{ \AA}$, $B = 0.0 \cdot 10^{-2} \text{ pm}^{-1}$ und $C = -5.0 \cdot 10^{-4} \text{ pm}^{-2}$ gewählt.

Behandlung der organischen Komponenten im Kraftfeldteil der QM/MM-Berechnungen

Im Vergleich zu den Einbettungsrechnungen, die im Kapitel 3 behandelt worden sind, müssen bei der Untersuchung der Reaktion von Propan zu Propen auf einer auf SiO_2 geträgerten Vanadiumoxid-Modelloberfläche auch die organischen Komponenten im Kraftfeld berücksichtigt werden. Dies geschieht einerseits durch die Wechselwirkung der Coulombladungen und andererseits durch Berücksichtigung der Dispersion.

Zur Beschreibung der Dispersion, die in den heute gängigen Dichtefunktionalen

nur ungenügend beschrieben werden [90, 110–113], dient ein Summand in der Beschreibung des Shell-Model-Potentials: Die Dispersion wird hier durch ein Lennard-Jones-Potential, das lediglich zwischen den Atomen der Kohlenwasserstoffverbindung und den Atomen der Oberfläche wirkt, beschrieben. Die Parameter des Potentials entstammen dem Consistent-Valence-Force-Field (CVFF) [114–117] und sind in Tabelle 5.1 gezeigt.

Tabelle 5.1: Die verwendeten Lennard-Jones-Parameter.

Atomtyp	A [eV Å ¹²]	B [eV Å ⁶]	Quelle
V Core	1080468.74200000	330.068044	[115]
Si Core	135561.43622211	30.788578	berechnet nach [116]
C Core	77636.68281260	22.917192	[117]
O Shell	11833.86243143	21.633477	[117]
H Core	308.25289998	1.425414	[117]

Die Coloumbladungen an den Kohlenwasserstoffmolekülen der einzelnen Reaktionsschritte wurden durch Electrostatic-Potential-Fitting (ESP-Fitting) mit Hilfe des Programmpakets GAUSSIAN03 [108, 118] aus den Gasphasencluster des POSS-Typs ermittelt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5.2 aufgeführt. Sauerstoffatome wurden als core-shell-Ionenpaar entsprechend der Ladungsteilung aus Tabelle 4.1 für $O_{V=O/Si-O-V}$ behandelt.

Tabelle 5.2: Die gefitteten Coloumbladungen der einzelnen Gasphasen-Moleküle bei der ODH von Propan.

Molekül	Fragment Ladung [e]						
C ₃ H ₈	CH ₃ 0.33	CH ₂ -0.29	CH ₃ 0.06	CH ₂ -0.055			
C ₃ H ₇ ·	CH ₃ -1.02	CH 0.5	CH ₃ 0.25	CH 0.04			
C ₃ H ₆ OH	CH ₃ -0.46	CH 0.5	CH ₃ 0.22	CH 0.1	OH -2.0	OH 1.0	
C ₃ H ₆	CH ₃ -0.72	CH ₂ -1.12	CH 0.32	CH ₃ 0.128	CH ₂ 0.4	CH 0.18	

DFT-Rechnungen mit periodischen Randbedingungen

Die DFT-Rechnungen mit periodischen Randbedingungen (pbc-DFT-Rechnungen) wurden mit dem Vienna-Ab-Initio-Simulation-Package (VASP) [119, 120] unter Verwendung des PBE-Funktional [121, 122] durchgeführt. Die Elektron-Ion-Wechselwirkung wird durch die *projector augmented-wave* (PAW) Methode [123] in der Implementierung von Kresse und Joubert beschrieben [124]. Als energetischen Cutoff des plane-wave Basissatzes wurden 400 eV gewählt.

5.3 Ergebnisse

5.3.1 Untersuchung der ODP mit QM/MM-Einbettungsmodellen

Die wesentlichen Reaktionsintermediate des Mechanismus aus [34], die in Abbildung 5.1 gezeigt sind, wurden für die QM/MM-Modelle **EDI L** und **CRI L** optimiert. Die Reaktionsenergien der einzelnen Reaktionen beider Modelle werden in Tabelle 5.3 mit den Ergebnissen der Clusterstudie [34] verglichen. Für die Einbettungsrechnungen werden die Reaktionsenergien zusätzlich aufgespalten in die Anteile der DFT-Clusterrechnung (QM) und die Anteile des Shell-Model-Potentials (POT) gezeigt. Die zugehörigen Strukturen des Edingtonitmodells **EDI L** sind in Abbildung 5.5, die des Cristobalitmodells in Abbildung 5.6 gezeigt. In Tabelle 5.4 sind die gleichen Strukturen wie zuvor berechnet, hier wurde die van-der-Waals-Wechselwirkung (vdW) im Kraftfeld berücksichtigt.

Tabelle 5.3: Energien für die ODH-Reaktionen von Propan an verschiedenen Modellen in kJ/mol.

Reaktion $\mathbf{X} + \text{C}_3\text{H}_8 \rightleftharpoons$	X= CM1 [34]	X= EDI L [QM/Pot]	X= CRI L [QM/Pot]
X P-1	-1	0	-3
X P-2_{bs}	143 (<i>142</i>)	134 (<i>133</i>) [147/-13]	142 (<i>141</i>) [153/-11]
X P-2_{trip}	144	135 [148/-13]	143 [152/-9]
X P-3	32	9 [36/-27]	23 [36/-13]
X P-4	91	73 [83/-10]	86 [115/-29]
X P-5	76	43 [74/-31]	57 [83/-26]
X P-TS	163 (<i>136</i>)	nicht ermittelt	208 (<i>197</i>) [207/-1]

Die kursiven Zahlen in Klammern sind die spinprojizierten Energien. In eckigen Klammern sind die Beiträge des DFT-Teils und des Kraftfeld-Teils gezeigt: QM//QMPOT / Pot//QMPOT.

In der ersten betrachteten Reaktion wird das Propan auf der Oberfläche molekular adsorbiert. Im Clustermodell ist die Bindungsenergie mit -1 kJ/mol sehr klein, weil DFT Dispersionswechselwirkungen nicht angemessen beschreiben kann. Auch für die Einbettungsmodelle ist die Reaktionsenergie mit 0 kJ/mol für **EDI L** bzw. -3 kJ/mol gering. Bei Berücksichtigung der Dispersion ist die Reaktion mit -31 bzw.

Tabelle 5.4: Energien für die ODH-Reaktionen von Propan unter Berücksichtigung von Dispersion in kJ/mol.

Reaktion $\text{X} + \text{C}_3\text{H}_8 \rightleftharpoons$	X= EDI L [QM/Pot/vdW]	X= CRI L [QM/Pot/vdW]
X P-1	-31 [3/0/-34]	-24 [1/1/-26]
X P-2_{bs}	120 (<i>119</i>) [149/-13/-16]	126 (<i>125</i>) [154/-11/-17]
X P-2_{trip}	121 [150/-13/-16]	128 [153/-17/-8]
X P-3	7 [36/-25/-4]	8 [37/-11/-18]
X P-4	49 [84/-9/-26]	75 [116/-28/-13]
X P-5	26 [74/-31/-17]	42 [84/-27/-15]
X P-TS	nicht ermittelt	193 (<i>183</i>) [212/-1/-18]

Die kursiven Zahlen in Klammern sind die spinprojizierten Energien. In eckigen Klammern sind die Beiträge des DFT-Teils, des Kraftfeld-Teils und der Dispersion gezeigt: QM//QMPOT / Pot//QMPOT / vdW//QMPOT.

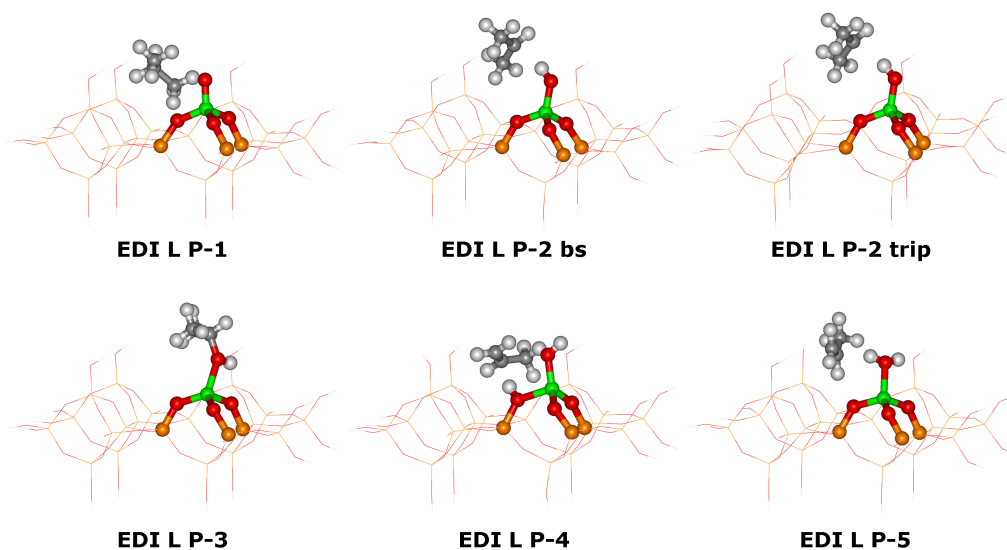


Abbildung 5.5: Intermediatstrukturen der ODH von Propan zu Propen für das Modell **EDI**.

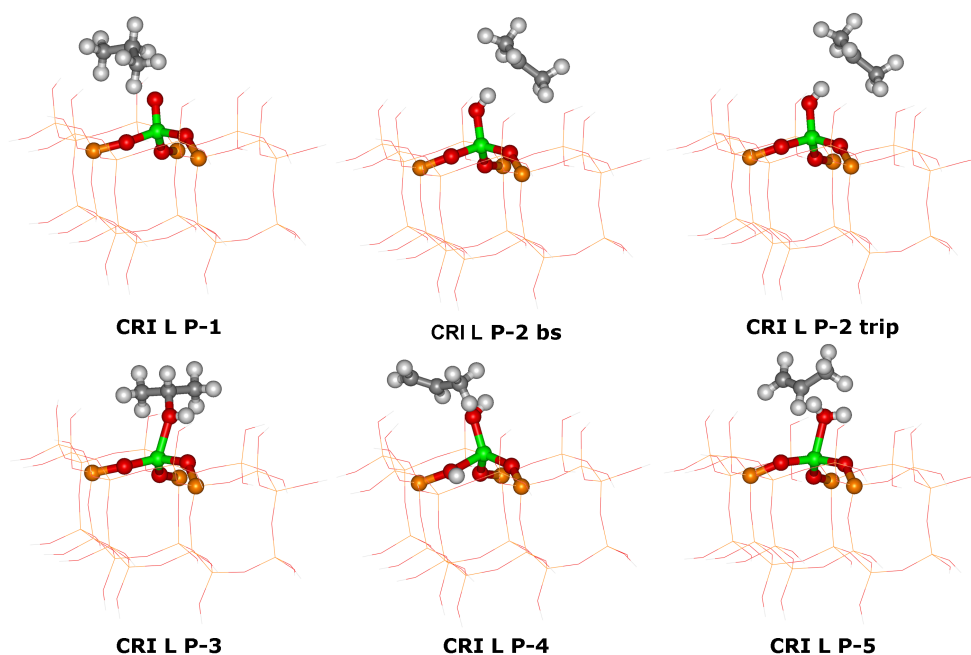


Abbildung 5.6: Intermediatstrukturen der ODH von Propan zu Propen für das Modell **CRI L**.

-24 kJ/mol exotherm.

Im ersten eigentlichen Reaktionsschritt wird von dem molekular gebundenen Propan ein Wasserstoffatom übertragen. Bei den Clusterrechnungen zeigte sich, dass der elektronisch günstigste Zustand ein open-shell-Singulett-Zustand ist. Es liegt also ein biradikaloides System vor. Der energetische Unterschied zur Triplettkonfiguration ist mit jeweils zwei kJ/mol nur gering. Mit 134 kJ/mol für **EDI** bzw. 142 kJ/mol für **CRI L** sind die beobachteten Reaktionsenergien untereinander sehr ähnlich. Auch der Unterschied zwischen Triplettzustand und der *Approximate-Spin-Projection* (ASP) ist in den Einbettungsrechnungen vergleichbar dem bei den Clusterrechnungen: Im Fall des Intermediats **EDI L P-2** ist die spinprojizierte Reaktionsenergie 1 kJ/mol günstiger als die Triplettenergie, im Fall von **CRI L P-2** ebenso. Die Dispersion senkt die Reaktionsenergien um 14 bzw. 16 kJ/mol. Das Intermediat **X P-3** ist ein Molekül Isopropanol auf einem Vanadium(III)-Zentrum. Die Gesamtreaktionsenergien der beiden Modelle sind mit neun bzw. 23 kJ/mol unterschiedlich. Bei Betrachtung des Anteils der DFT-Clusterenergie sind beide Modelle aber mit 36 kJ/mol sehr ähnlich und gut vergleichbar mit dem Clustermodell **CM1**, bei dem eine Reaktionsenergie von 32 kJ/mol berechnet worden ist. Die Dispersion begünstigt vor allem das **CRI L**-Modell, so dass dann bei Berücksichtigung der van-der-Waals-Wechselwirkungen bei beiden QM/MM-Modelle eine vergleichbare Reaktionsenergie von sieben bzw. acht kJ/mol berechnet wird. Bei

X P-4 wird schließlich Propen gebildet, wobei die Übertragung des zweiten Wasserstoffatoms auf ein O-Atom der V-O-Si-Brücken erfolgt. In diesem Fall sind die betrachteten Strukturen und auch die Reaktionsenergien mit 73 kJ/mol für **EDI L P-4** und 86 kJ/mol für **CRI L P-4** verschieden, aber in der Nähe der 91 kJ/mol, die für **CM1 P-4** ermittelt worden sind. Insbesondere im DFT-Clusterteil unterscheiden sich die beiden Modelle. Bei **EDI L P-4** beträgt der DFT-Energieanteil an der Reaktionsenergie 83 kJ/mol, bei **CRI L P-4** beträgt er 115 kJ/mol. Die Dispersion senkt die Reaktionsenergie für **EDI L P-4** um 24 kJ/mol auf 49 kJ/mol, bei **CRI L P-4** ist der Effekt mit -11 kJ/mol auf 75 kJ/mol kleiner.

Bei diesem Reaktionsschritt sind in den Einbettungsmodellen unterschiedliche Orte der Übertragung des Wasserstoffatoms möglich. Für die Übertragung sind im Edingtonitmodell zwei Adsorptionssorte und im Cristobalitmodell drei nicht symmetrieäquivalente Sauerstoffatome möglich. In den Abbildungen 5.7 und 5.8 sind diese Möglichkeiten gezeigt. Die Tabellen 5.5 und 5.6 vergleichen die Reaktionsenergien. In den Tabellen 5.3 und 5.4 ist jeweils die günstigste Struktur gezeigt.

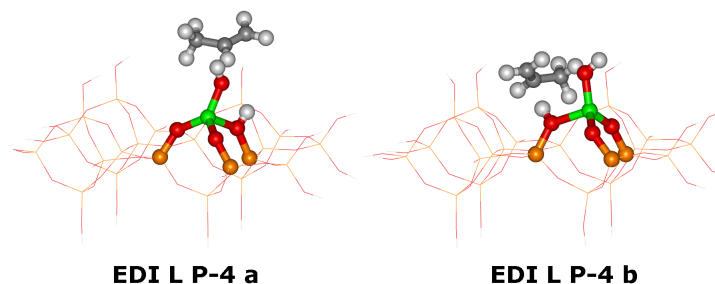


Abbildung 5.7: Die beiden möglichen Strukturen nach der Übertragung des zweiten Wasserstoffatoms für das Modell **EDI L**.

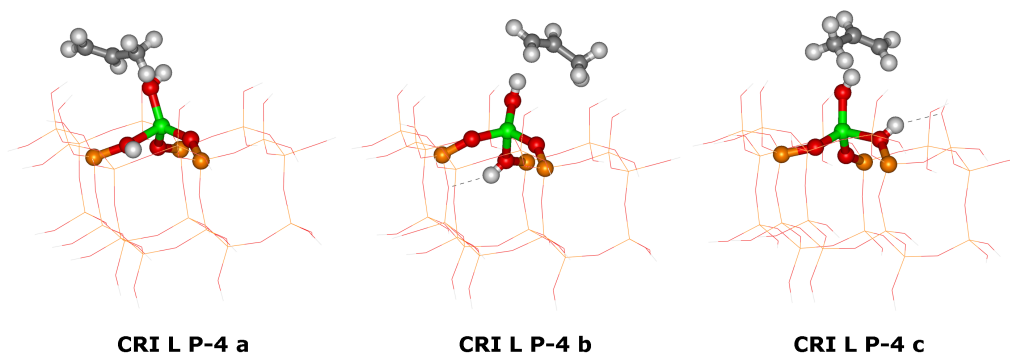


Abbildung 5.8: Die drei möglichen Strukturen nach der Übertragung des zweiten Wasserstoffatoms für das Modell **CRI L**.

Der Unterschied zwischen **EDI L P-4 a** und **EDI L P-4 b** beträgt sieben kJ/mol, wobei **EDI L P-4 b** die günstigere Struktur ist. Der Anteil der DFT-Energien

Tabelle 5.5: Reaktionsenergien für die beiden möglichen Übertragungen des zweiten H-Atoms am Modell **EDI** in kJ/mol.

Reaktion EDI L + C ₃ H ₈ \rightleftharpoons	ΔE [QM/Pot]
EDI L P-4a	80 [81/-1]
EDI L P-4b	73 [83/-10]

In eckigen Klammern sind die Beiträge des DFT-Teils und des Kraftfeld-Teils gezeigt: QM//QMPOT / Pot//QMPOT.

Tabelle 5.6: Reaktionsenergien für die drei möglichen Übertragungen des zweiten H-Atoms am Modell **CRI L** in kJ/mol.

Reaktion CRI L + C ₃ H ₈ \rightleftharpoons	ΔE [QM/Pot]
CRI L P-4a	86 [115/-29]
CRI L P-4b	98 [110/-12]
CRI L P-4c	102 [116/-14]

variiert mit zwei kJ/mol kaum. Der Unterschied ergibt sich durch den Kraftfeldanteil, der **EDI L P-4 b** etwas stärker begünstigt.

Für das Modell **CRI L** ist die Struktur **CRI L P-4 a** am günstigsten. Die Reaktionsenergie beträgt hier 86 kJ/mol verglichen mit 98 kJ/mol für **CRI L P-4 b** und 102 kJ/mol für **CRI L P-4 c**. Auch hier unterscheiden sich die Anteile der DFT-Clusterenergie mit nur vier kJ/mol wenig, allerdings sind in diesem Fall die Anteile der Kraftfeldrechnungen mit -29, -12 und -14 kJ/mol für die verschiedenen Reaktionsenergien verantwortlich. In den beiden günstigsten Intermediaten ist das Propen stets in einer wenig wechselwirkenden Position mit der Oberfläche. Die Unterschiede werden also hauptsächlich durch die Verzerrungen durch Adsorption des Wasserstoffes an eine V-O-Si-Brücke verursacht.

Bei der fünften Reaktion wird aus Propan Propen und Wasser gebildet. Auch bei dieser Reaktion unterscheiden sich die Energien der beiden Einbettungsrechnungen mit 43 kJ/mol für **EDI L** und 57 kJ/mol für **CRI L** voneinander und sind niedriger als bei **CM1 P-5**, bei dem die Energie für diesen Schritt 76 kJ/mol beträgt. Bei der Betrachtung des DFT-Anteils an der Gesamtenergie sind die Unterschiede wiederum geringer, denn hier werden 74 kJ/mol bzw. 83 kJ/mol berechnet. Die Dispersion senkt beide Reaktionsenergien um 17 bzw. 15 kJ/mol.

Für den Vergleich der QM/MM-Rechnungen mit dem Clustermodell ist es auch wichtig, den Übergangszustand des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes zu betrachten. Für das Modell **CRI L** wird eine scheinbare Aktivierungsenergie von 208 kJ/mol bzw. spinprojiziert 197 kJ/mol berechnet (siehe Abb. 5.9). Da die Adsorptionsenergie beinahe null ist, sind scheinbare und intrinsische Aktivierungsbarriere in etwa gleich. Diese Energie ist deutlich höher als im Clustermodell, für das eine Aktivierungsenergie von 163 bzw. 136 kJ/mol berechnet worden ist. Die Berücksichtigung der Dispersion senkt zwar die scheinbare Aktivierungsenergie, aber an der intrinsischen Aktivierungsenergie ändert sie nur wenig, weil sowohl Adsorption zu **CRI L P-1** als auch der Übergangszustand **CRI L P-TS** um etwa 25 kJ/mol gesenkt werden. Dass die Aktivierungsenergie in den QM/MM-Rechnungen höher als in den Clusterrechnungen ist, ist zunächst unerwartet, weil die Reaktionsenergien der ersten Schritte unabhängig vom Modell ähnlich sind. Betrachtet man die Strukturen der Übergangszustände der Modelle **CM1** und **CRI L** im Vergleich, wie in Abbildung 5.9 gezeigt, so fällt zunächst auf, dass das Propylradikal im Clustermodell **CM1 P-TS** mit seinem zentralen Kohlenstoffatom genau anders orientiert ist als bei **CRI L P-TS**: Im Fall des eingebetteten Clusters weist das zentrale Kohlenstoffatom von der Oberfläche weg, im Clustermodell würde es dort hinweisen. Eine Orientierung wie im Clustermodell würde bei der eingebetteten Struktur zu einer Verringerung der Abstände, insbesondere der Wasserstoffatome, zur Oberfläche führen. Gleichzeitig sieht man auch in Abbildung 5.9, dass im Fall der eingebetteten Cluster die beiden Methygruppen des Radikals in der Nähe zweier Hydroxylgruppen der Oberfläche sind, die in der Abbildung auch hervorgehoben sind. Die Abstände zwischen den Methylgruppen und diesen Hydroxylgruppen sind dabei jeweils nur wenig größer als die Summe der jeweiligen van-der-Waals-Radien. Obwohl die Dispersion an der Struktur nur sehr wenig ändert, weil das Radikal bereits sehr nah an der Oberfläche adsorbiert ist, werden diese Abstände durch sie noch etwas geringer. Gleichzeitig vergrößert sich der Abstand zwischen zentralem Kohlenstoffatom und dem übertragenen Wasserstoff aber nur um 0.04 Å. Die höhere Aktivierungsbarriere ist also insgesamt eine Folge sterischer Hinderung auf der an Hydroxylgruppen reichen Cristobalitoberfläche, die eine ideale Ausrichtung des Radikals wie in **CM1 P-TS** verhindert.

Mit Hilfe der klassischen *transition state theory* lässt sich für die Reaktion, bei der der Übergangszustand auftritt, der Präexponentialfaktor der Gleichung zur Berechnung der Geschwindigkeitskonstante bestimmen und mit den Ergebnissen der Cluster aus [34] vergleichen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5.7 gezeigt.

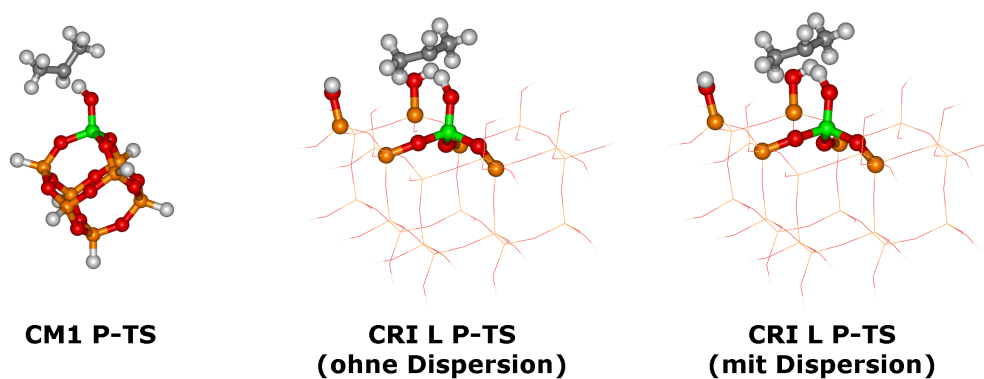


Abbildung 5.9: Der Übergangszustand des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes der ODH von Propan zu Propen der Modelle **CM1** und **CRI L**.

Tabelle 5.7: Vergleich der Präexponentialfaktoren für **CRI L P-TS** und **CM1 P-TS** (nach [34]).

Faktor ^a	200 K	600 K	800 K
CRI L P-TS^b	8.3×10^4	1.8×10^5	2.1×10^5
CM1 P-TS (nach [34])	5.5×10^5	3.7×10^6	8.5×10^6

^a: Berechnet nach $(k_b T/h) \cdot e \cdot q_{\text{CRILP-TS/CM1P-TS}} / (q_{\text{CRIL/CM1}} \cdot q_{\text{C3H8}})$.

^b: Die Frequenzrechnungen wurden für einen kleinen Cluster in der Geometrie des großen Clusters durchgeführt.

Da nicht der große Cluster für die Frequenzberechnung verwendet wurde, ist die Betrachtung nur von qualitativem Wert, allerdings ist festzustellen, dass die Präexponentialfaktoren für **CRI L** in etwa eine Größenordnung kleiner sind als für **CM1**.

Die Dispersion senkt in allen Reaktionsschritten die Reaktionsenergien, wobei der größte Effekt bei der molekularen Adsorption auftritt. Strukturell verändert die Dispersion erwartungsgemäß die Position des Kohlenwasserstoffs relativ zur Oberfläche. Die Abstände zwischen Vanadylsauerstoff und dem zentralen Kohlenwasserstoff werden um 0.1-0.6 Å verändert (s. Appendix A). Auch hier ist der größte Änderung wieder bei dem Schritt der molekularen Adsorption zu beobachten.

5.3.2 Untersuchung der Redoxreaktionen an unterschiedlichen Modellen

Kinetische Untersuchungen haben gezeigt, dass der eigentliche Hauptreaktionsweg von Propan zu Propen für Vanadiumoxid auf SiO_2 der ist, der in Abbildung 5.2 gezeigt ist: In einem ersten Schritt erfolgt die Übertragung eines Wasserstoffradikals aus der CH_2 -Gruppe unter Bildung eines C_3H_7 -Radikals [34]. Dieses Radikal desorbiert dann und reagiert mit einem noch nicht reduzierten Vanadium(V)atom. Durch Reaktion mit einem zweiten Wasserstoffradikal wird das Vanadium(V) zu Vanadium(IV) reduziert und es entsteht gleichzeitig Propen. Dieser kooperative Mechanismus wurde bislang für einkernige Vanadiumcluster untersucht. Eine Veröffentlichung für zweikernige Vanadiumzentren ist von Rozanska et al. in Vorbereitung [125]. Die Frage, ob der Mechanismus auch für Oberflächenmodelle gültig ist, bleibt noch zu beantworten.

Zu diesem Zweck wurden die QM/MM-Modelle vom Typ **EDI L**, **CRI L** und **ADD 1 S** untersucht. Das Edingtonitmodell eignet sich einerseits, weil es so klein ist, dass die Ergebnisse auch mit DFT-Rechnungen, die periodische Randbedingungen (PBC) erfüllen, überprüft werden können, andererseits können die Ergebnisse des Edingtonitmodells mit denen des Cristobalitmodells, des Adduktmodells und mit den Ergebnissen aus der Clusterstudie [34] verglichen werden.

Die Modelle vom Typ **ADD** können zusätzlich bei der Beantwortung der Frage nach der Übertragbarkeit des Mechanismus bei höher aggregierten Strukturen dienen, denn mit ihnen kann systematisch der Einfluss von monomeren, dimeren und polymeren Zentren untersucht werden.

Vergleich der Clusterergebnisse mit pbc-DFT und QM/MM-Einbettungsrechnungen

Die drei zu untersuchenden Reaktionen und die zu den einzelnen Modellen und Methoden gehörenden Reaktionsenergien und Strukturen sind in Tabelle 5.8 und Abbildung 5.10 gezeigt. Aus Gründen der Vergleichbarkeit wurden alle Strukturen mit dem PBE-Funktional berechnet. Wie man der Tabelle entnehmen kann, liegen die Reaktionsenergien bei der Verwendung des PBE-Funktionalen systematisch höher als bei der Verwendung des B3LYP-Funktionalen. Dies entspricht den Befunden früherer Untersuchungen an Clustermodellen [126].

Die Übertragung des Wasserstoffradikals zu **X P-2_{trip}** ist für die betrachteten Modelle energetisch ähnlich. Wie man durch Vergleich der QMPOT- und VASP-

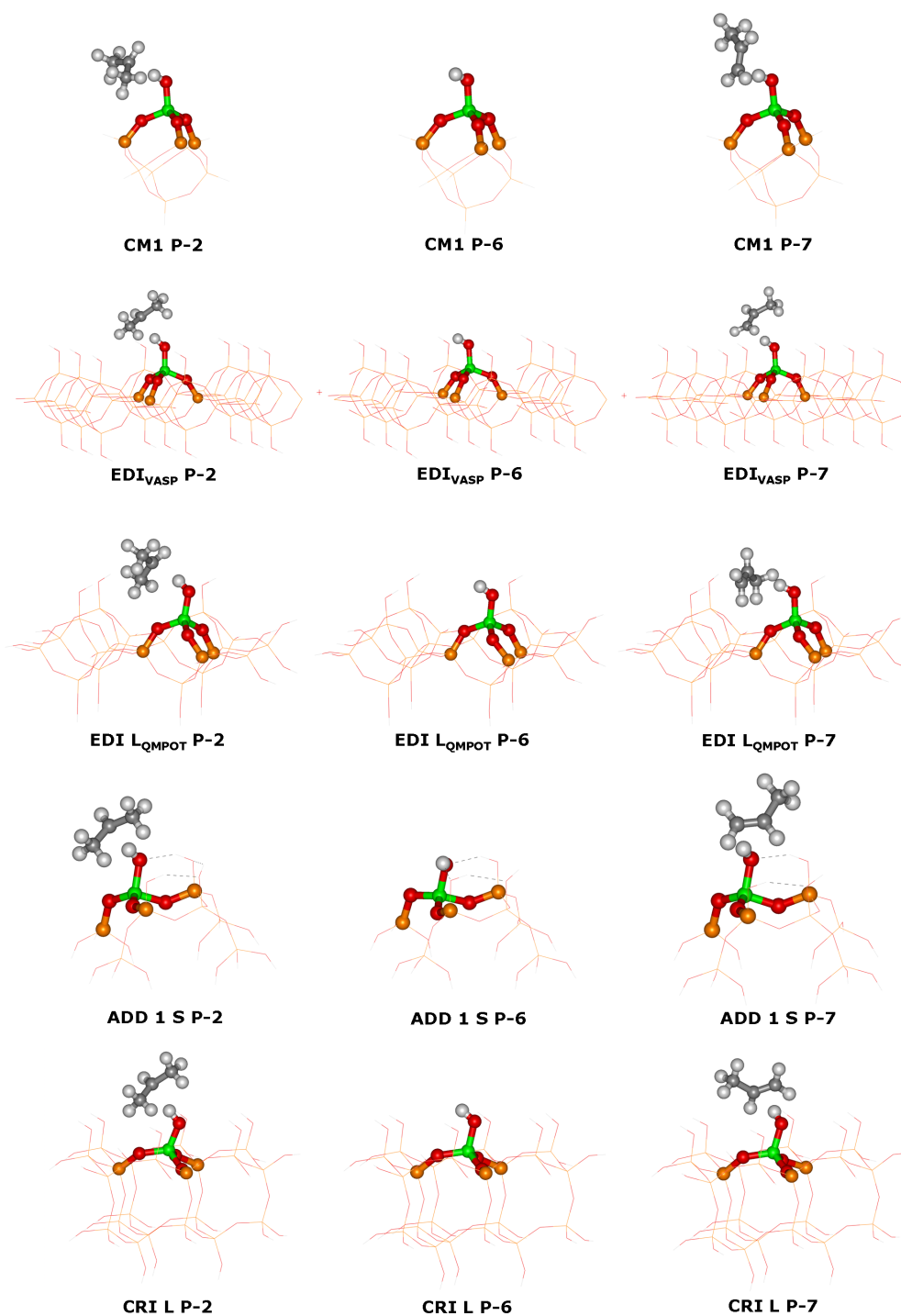


Abbildung 5.10: "Übersicht über die Strukturen der unterschiedlichen Methoden und Modelle.

Tabelle 5.8: Vergleich der Energien für die drei untersuchten Reaktionen mit unterschiedlichen Methoden und Strukturmodellen bei Verwendung des PBE-Funktional in kJ/mol.

Reaktion	X = CM1	X = EDI (VASP)	X = EDI L [QM/Pot]	ADD 1 S [QM/Pot]	CRI L [QM/Pot]
X + C ₃ H ₈ ⇌	199	182	194	186	188
X P-2_{trip}			[207/-13]	[193/-7]	[201/-13]
X + C ₃ H ₈ ⇌	222	196	213	206	218
X P-6 + C ₃ H ₇			[225/-12]	[213/-7]	[230/-12]
X + C ₃ H ₇ ⇌	-49	-64	-68	-72	-70
X P-7			[-39/-29]	[-55/-17]	[-54/-16]

Die kursiven Zahlen in Klammern sind die spinprojizierten Energien. In eckigen Klammern sind die Beiträge des DFT-Teils und des Kraftfeld-Teils gezeigt: QM//QMPOT / Pot//QMPOT.

Rechnung sehen kann, simulieren die Kraftfelder die periodische Umgebung recht gut, allerdings ist zu beachten, dass der Slab, der für die VASP-Berechnungen eingesetzt wurde, nur aus einer Lage Edingtonitkäfigen besteht. Der Unterschied zwischen den beiden **EDI**-Modellen beträgt zwölf kJ/mol. Betrachtet man nur den DFT-Clusteranteil, so beträgt der Unterschied 25 kJ/mol, der aber durch den Kraftfeldanteil um 13 kJ/mol gesenkt wird.

Die Reaktionsenergie für die Desorption des C₃H₇-Radikals in der zweiten Reaktion beträgt für die betrachteten Systeme zwischen 196-222 und kJ/mol. Die eigentliche Desorptionsenergie von **X P-2_{trip}** zu **X P-6** liegt damit für das Clustermodell **CM1** bei 23 kJ/mol, für die pbc-DFT-Rechnung bei 14 kJ/mol und für die Einbettungsrechnungen bei 19 bis 20 kJ/mol. Sie ist also bei den Einbettungsrechnungen den Clusterergebnissen sehr ähnlich.

Auch bei der dritten Reaktion, der Adsorption an einem zweiten Vanadium(V)-zentrum, treten bei allen Modellen ähnliche Ergebnisse auf. Die Clusterreaktionsenergie liegt hier bei -49 kJ/mol, während die Einbettungsrechnung -68 bis -72 kJ/mol ergeben. Die pbc-DFT-Rechnungen liegen mit -64 kJ/mol zwischen den beiden Ergebnissen. Lokale Unterschiede in DFT- oder Potentialreaktionsenergien, insbesondere beim Modell **CRI L**, werden erneut weitgehend nivelliert.

Der Einfluss der Beladung

Um neben dem Einfluss von Strukturen des Katalysators und dem Einfluss der Methode der Untersuchung auch noch den Einfluss der Beladung auf die drei kinetisch wesentlichen Reaktionen der ODH von Propan zu Propen zu testen, wurden die Intermediatstrukturen ausgehend von den Clustermodellen **CM1** und **CM2**

und von unterschiedlichen Modellen vom Typ **ADD** berechnet. Die Energien der Reaktion des Propan zum Propylradikal in den Strukturen des Typs **X P-2_{trip}** mit Triplettspinzustand und mit Open-shell-Singulettzustand in **X P-2_{bs}**, die Energien der Desorption des Radikals in **X P-6** und das Ergebnis der zweiten Oxidation zu Propen in den Strukturen **X P-7** sind in der Tabelle 5.9 für die Clustermodelle **CM1** und **CM2** und in den Tabellen 5.10 und 5.11 für die Modelle vom Typ **ADD** aufgeführt. In Tabelle 5.11 sind die Beiträge der Nullpunktsschwingung zu den Reaktionsenergien aufgelistet, die unabhängig vom Modell etwa -6 bis -11 kJ/mol ausmachen, im Fall der Desorption des Radikals -13 bis -18 kJ/mol. Bei den Modellen, die mehr als ein Vanadiumatom im Cluster beinhalten, wurde auch die Reaktionsenergie bei der Bildung der Struktur **X P-8** berücksichtigt, die durch die Reduktion zweier Vanadiumzentren im Cluster entsteht. Mit dieser Struktur kann überprüft werden, ob eine Desorption des Propylradikals notwendig ist oder die Reaktion an benachbarten Vanadiumzentren erfolgen kann. Die zugehörigen Strukturen finden sich in der Abbildung 5.11 für die Clustermodelle und in Abbildung 5.12 für die Modelle vom Typ **ADD**.

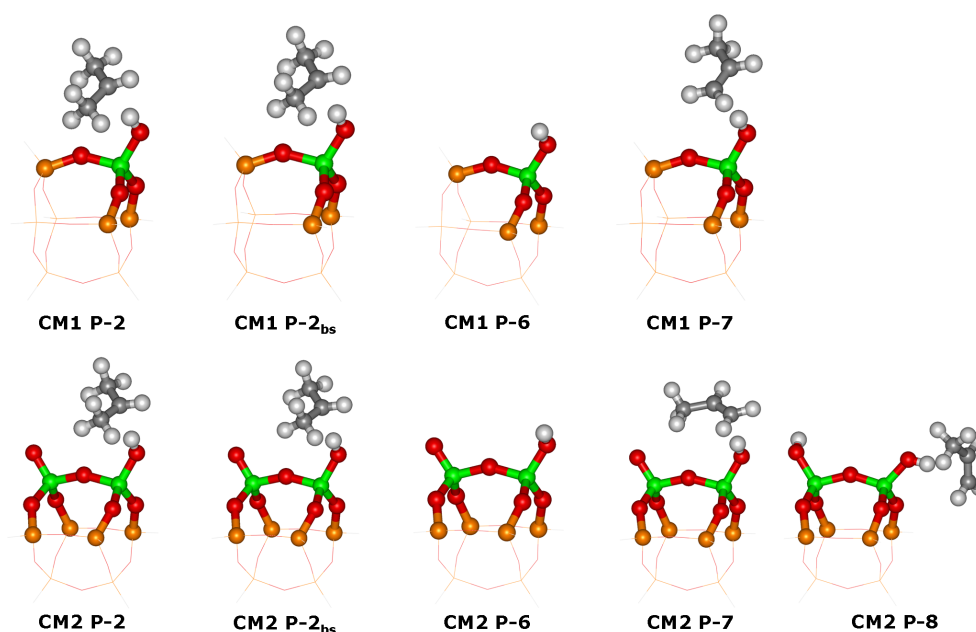


Abbildung 5.11: Wesentliche Intermediatstrukturen der Redoxreaktionen bei der ODH von Propan für die Clustermodelle **CM1** und **CM2**.

Bei der Oxidation des Propan zum Propylradikal in den Strukturen **X P-2** wird ein systematischer Trend zu niedrigerer Reaktionsenergie bei höherer Beladung gefunden. Für die Clustermodelle beträgt der Unterschied -14 kJ/mol. Der Unterschied bei den Adduktmodellen liegt bei -12 kJ/mol zwischen **ADD 1 S P-2** und **ADD 2 a**. Bei **ADD 2 b** ist die Reaktionsenergie um fünf kJ/mol günstiger als

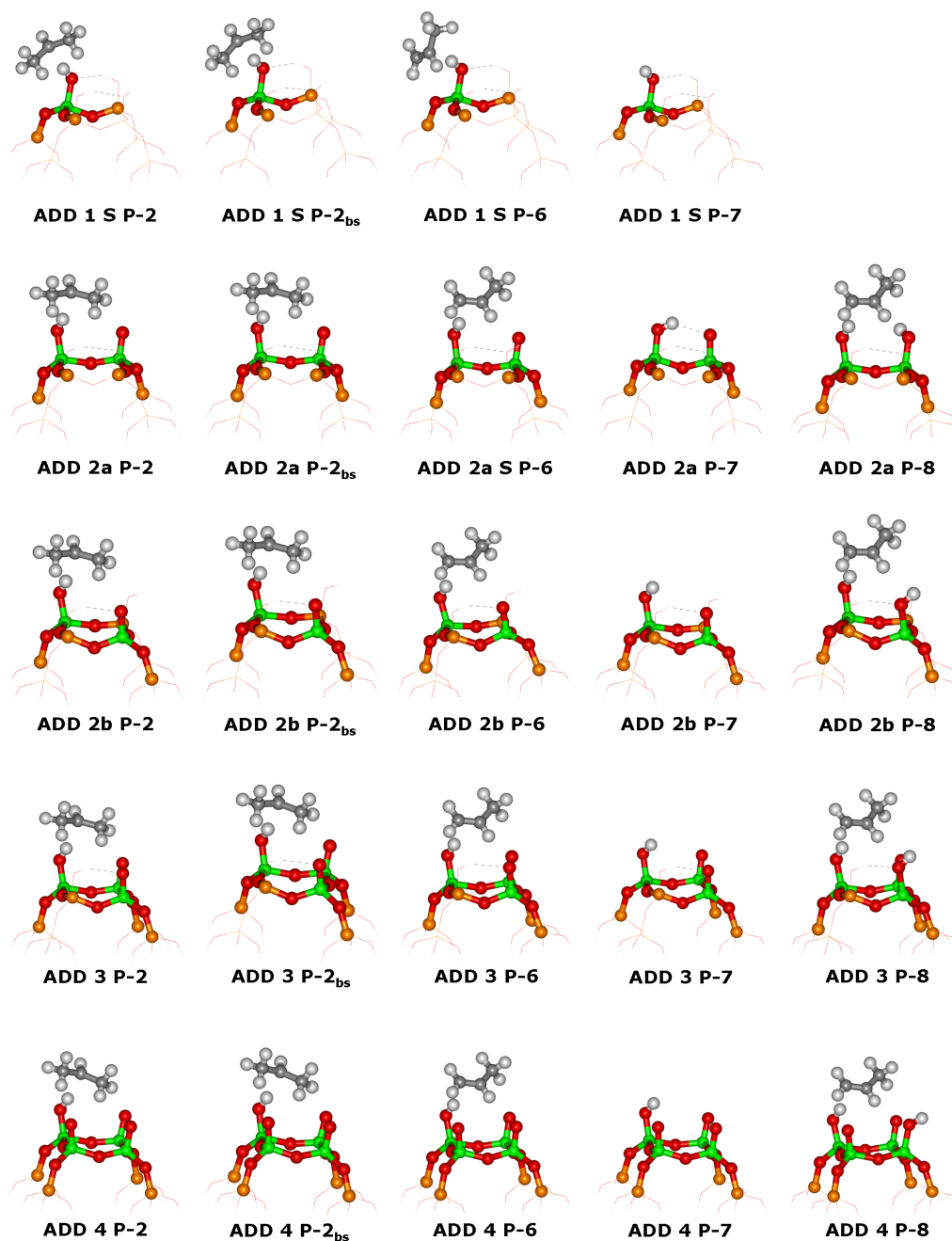


Abbildung 5.12: Wesentliche Intermediatstrukturen der Redoxreaktionen bei der ODH von Propan für die Modelle vom Typ ADD.

Tabelle 5.9: Vergleich der Energien für die drei untersuchten Reaktionen für die Clustermodelle **CM1** und **CM2** in kJ/mol.

Reaktion	X = CM1		X = CM2	
	ΔE	ΔE_0	ΔE	ΔE_0
$\mathbf{X} + \text{C}_3\text{H}_8 \rightleftharpoons \mathbf{X} \text{ P-2}_{\text{trip}}$	144	134	130	118
$\mathbf{X} + \text{C}_3\text{H}_8 \rightleftharpoons \mathbf{X} \text{ P-2}_{\text{bs}}$	143 (142)	133 (132)	129 (127)	117 (115)
$\mathbf{X} + \text{C}_3\text{H}_8 \rightleftharpoons \mathbf{X} \text{ P-6} + \text{C}_3\text{H}_7$	159	142	148	131
$\mathbf{X} + \text{C}_3\text{H}_7 \rightleftharpoons \mathbf{X} \text{ P-7}$	-107	-102	-122	-116
$\mathbf{X} + \text{C}_3\text{H}_8 \rightleftharpoons \mathbf{X} \text{ P-8}$	-	-	41	30

Die kursiven Zahlen in Klammern sind die spinprojizierten Energien.

bei **ADD 1 S**. Die Unterschiede zwischen **ADD 2 b** und **ADD 3** liegen bei -5 kJ/mol und zwischen **ADD 3** und **ADD 4** bei -11 kJ/mol.

Diese Unterschiede wiederholen sich auch für die Broken-Symmetry-Intermediate, wobei die spin-projizierten Energien um bis zu vier kJ/mol günstiger sind als die Intermediate mit Triplettspinzustand.

Auch für die Reaktion zu **X P-6** wird die Reaktionsenergie mit steigender Beladung exothermer. Das gilt sowohl für die Clustermodelle als auch für die QM/MM-Modelle. Betrachtet man allerdings die eigentliche Desorption als Differenz der Reaktionsenergien von **X P-2** und **X P-6**, so zeigt sich mit steigender Beladung eine Erhöhung der Desorptionsenergie. Das bedeutet also, dass das Radikal mit zunehmender Beladung stärker an der Oberfläche adsorbiert ist. Im Fall der Cluster liegt die Desorptionsenergie bei -3 kJ/mol, im Fall der Einbettungsrechnungen bei -3 bis -5 kJ/mol pro Vanadiumatom.

Die Ergebnisse der zweiten Oxidation vom Propylradikal zu Propen in den Strukturen **X P-7** zeigen ebenfalls eine Abhängigkeit von der Beladung, wie sie schon bei **X P-2** aufgetreten ist: Für die Clustermodelle ergibt sich ein Unterschied von -15 kJ/mol, für die Einbettungsrechnungen liegt der Unterschied bei -13 kJ/mol zwischen **ADD 1 S** und **ADD 2 a** bzw. -6 kJ/mol für **ADD 2 b**, bei -4 kJ/mol zwischen **ADD 2 a** und **ADD 3** und bei -8 kJ/mol zwischen **ADD 3** und **ADD 4**. Die Reaktion zu **X P-8**, also die Oxidation von Propan zu Propen an zwei nahe beieinander liegenden Vanadiumzentren ohne vorherige Desorption, folgt ebenfalls dem Trend, den die einzelnen Oxidationsschritte zeigen, d.h. je höher die Beladung, desto niedriger ist die Reaktionsenergie, wobei die Verringerung der Energie -10 kJ/mol für die Adduktmodelle beträgt. Die Energiedifferenzen sind noch einmal in Tabelle 5.12 gezeigt.

Tabelle 5.10: Vergleich der Reaktionsenergien (kJ/mol) für die untersuchten Schritte an den Modellen vom Typ **Addukt**.

Reaktion	ADD 1 S	ADD 2 a	ADD 2 b	ADD 3	ADD 4
$\mathbf{X} + \text{C}_3\text{H}_8 \rightleftharpoons \mathbf{X} \text{ P-2}_{\text{trip}}$	122 [150/-15/-13]	110 [142/-16/-16]	117 [146/-13/-16]	105 [136/-14/-17]	94 [128/-16/-18]
$\mathbf{X} + \text{C}_3\text{H}_8 \rightleftharpoons \mathbf{X} \text{ P-2}_{\text{bs}}$	120 (119) [147/-14/-13]	109 (108) [140/-15/-16]	116 (115) [144/-13/-15]	104 (103) [134/-13/-17]	93 (92) [126/-15/-18]
$\mathbf{X} + \text{C}_3\text{H}_8 \rightleftharpoons$ $\mathbf{X} \text{ P-6} + \text{C}_3\text{H}_7$	149 [161/-12/-]	142 [155/-13/-]	147 [160/-13/-]	140 [154/-14/-]	134 [149/-15/-]
$\mathbf{X} + \text{C}_3\text{H}_7 \rightleftharpoons \mathbf{X} \text{ P-7}$	-136 [-104/-22/-10]	-149 [-113/-22/-14]	-142 [-107/-31/-4]	-153 [-117/-21/-15]	-161 [-124/-22/-15]
$\mathbf{X} + \text{C}_3\text{H}_8 \rightleftharpoons \mathbf{X} \text{ P-8}$	- [104/-22/-10]	1 [51/-37/-13]	6 [56/-38/-12]	-9 [43/-38/-14]	-19 [35/-38/-16]

Tabelle 5.11: Beiträge der Nullpunktsschwingungsenergie für die untersuchten Schritte in kJ/mol.

Reaktion	ADD 1 S	ADD 2 a	ADD 2 b	ADD 3	ADD 4
$\mathbf{X} + \text{C}_3\text{H}_8 \rightleftharpoons \mathbf{X} \text{ P-2}$	-9	-9	-11	-9	-11
$\mathbf{X} + \text{C}_3\text{H}_8 \rightleftharpoons \mathbf{X} \text{ P-2}_{\text{bs}}$	-8	-8	-11	-10	-10
$\mathbf{X} + \text{C}_3\text{H}_8 \rightleftharpoons \mathbf{X} \text{ P-6} + \text{C}_3\text{H}_7$	-14	-14	-18	-16	-13
$\mathbf{X} + \text{C}_3\text{H}_7 \rightleftharpoons \mathbf{X} \text{ P-7}$	-10	-10	-6	-8	-7
$\mathbf{X} + \text{C}_3\text{H}_8 \rightleftharpoons \mathbf{X} \text{ P-8}$	-	-6	-7	-6	-8

Die kursiven Zahlen in Klammern sind die spinprojizierten Energien. In eckigen Klammern sind die Beiträge des DFT-T-Teils, des Kraftfeld-Teils und der Dispersion gezeigt: QM//QMPOT / Pot//QMPOT / vdW//QMPOT.

Tabelle 5.12: Der Einfluss der Beladung auf die Reaktionsenergien.

Reaktion	CM2 - CM1	ADD 2 a - ADD 1 S	ADD 2 b - ADD 1 S	ADD 3 - ADD 2 a	ADD 4 - ADD 3
$X + C_3H_8 \rightleftharpoons X \text{ P-2}$	-14	-12	-5	-5	-11
$\bar{X} + C_3H_8 \rightleftharpoons \bar{X} \text{ P-2}_{bs}$	-14 (-15)	-11 (-11)	-4 (-4)	-5 (-5)	-11 (-11)
$X + C_3H_8 \rightleftharpoons X \text{ P-6} + C_3H_7$	-11	-7	-2	-2	-6
$\bar{X} + C_3H_7 \rightleftharpoons \bar{X} \text{ P-7}$	-15	-13	-6	-4	-8
$X + C_3H_8 \rightleftharpoons X \text{ P-8}$	-	-	-	-10	-10

Die kursiven Zahlen in Klammern sind die spinprojizierten Energien.

Der Vergleich der Reaktionsenergien für die Oxidation an zwei Vanadiumzentren in unterschiedlichen eingebetteten Clustern durch zwischenzeitliche Desorption des Propylradikals in die Gasphase und anschließender Adsorption an ein Vanadium(V)zentrum und der Oxidation an zwei Vanadiumzentren in einem mehrkernigen eingebetteten Cluster ohne Desorption ist in den Tabellen 5.13 und 5.14 zusammengefaßt.

In allen Fällen ist die Oxidation an zwei entfernten Zentren energetisch leicht bevorzugt. Dieser Reaktionsweg ist 15 kJ/mol für die Clusterberechnungen und ein bis acht kJ/mol für die Adduktmodelle günstiger, wobei hier kein systematischer Trend erkennbar ist.

Tabelle 5.13: Vergleich der Reaktionsenergien (kJ/mol) bei der Oxidation an einem und an mehreren Clusterzentren.

Reaktion	CM2	ADD 2 a	ADD 2 b	ADD 3	ADD 4
$2 \text{ X} + \text{C}_3\text{H}_8 \rightleftharpoons$	26	-7	5	-13	-27
$\text{X P-6} + \text{X P-7}$		[42/-35/-14]	[53/-44/-4]	[37/-35/-15]	[25/-37/-15]
$\text{X} + \text{C}_3\text{H}_8 \rightleftharpoons \text{X P-8}$	41	1	6	-9	-19
		[51/-37/-13]	[56/-38/-12]	[43/-38/-14]	[35/-38/-16]

Tabelle 5.14: Beiträge der Nullpunktsschwingungsenergie zur Oxidation an einem und an mehreren Clusterzentren in kJ/mol.

Reaktion	CM2	ADD 2 a	ADD 2 b	ADD 3	ADD 4
$2 \text{ X} + \text{C}_3\text{H}_8 \rightleftharpoons$	-11	-4	-12	-8	-6
$\text{X P-6} + \text{X P-7}$					
$\text{X} + \text{C}_3\text{H}_8 \rightleftharpoons \text{X P-8}$	-11	-6	-7	-6	-8

In eckigen Klammern sind die Beiträge des DFT-Teils, des Kraftfeld-Teils und der Dispersion gezeigt: QM//QMPOT / Pot//QMPOT / vdW//QMPOT.

5.4 Diskussion

5.4.1 Vergleich der Clusterresultate mit den pbc-DFT- und Einbettungsrechnungen

Wie man Tabelle 5.3 entnehmen kann, sind die Reaktionsenergien für die Bildung der Intermediate **X P-1**, **X P-2_{bs}**, **X P-2_{trip}** (siehe Abb. 5.5 und 5.6) unabhängig davon, ob man das System **CM1**, **EDI L** oder **CRI L** betrachtet, sehr ähnlich. Bei Berücksichtigung der Desorption beträgt die Adsorptionsenergie bei **EDI L** 24 kJ/mol und bei **CRI L** 31 kJ/mol. Da für die Adsorption von Propan auf einer V₂O₅(001)-Oberfläche eine Reaktionsenergie von 37 ± 5 kJ/mol [127] abgeschätzt wird, kann das gewählte Lennard-Jones-Potential einen Großteil der Dispersion zumindest bei der Adsorption beschreiben. Die Qualität der Beschreibung für die einzelnen Reaktionsschritte wurde nicht überprüft. Strukturell beschränkt sich der Einfluss der Dispersion erwartungsgemäß auf die Lage der Kohlenwasserstoffverbindung.

In den Reaktionen, die zu **X P-3**, **X P-4** und **X P-5** führen, sind die Unterschiede der verschiedenen QM/MM-Modelle untereinander, aber auch zu den Clusterrechnungen größer. In den Reaktionsschritten, die zu **X P-3** und **X P-5** führen, liegt eine deutliche Abhängigkeit vom gewählten Modell vor, weil je nach Modell eine unterschiedliche sterische Abschirmung durch Hydroxylgruppen vorliegt und die Moleküle an das unterkoordinierte Vanadiumatom gebunden werden. In **X P-3** ist Isopropanol und bei **X P-5** sind Propen und ein Wassermolekül nur schwach an das Vanadiumatom gebunden. Die Energie dieses Schrittes hängt deswegen auch davon ab, wie gut ein unterkoordiniertes Vanadiumatom auf der jeweiligen Oberfläche stabilisiert werden kann. In dem Reaktionsschritt, bei dem **X P-4** gebildet wird, findet eine Reaktion an einer V-O-Si-Brücke statt. Schon die Vergleiche innerhalb eines Modells zeigen hier eine Abhängigkeit von der Lage des Propens und der Bindung des Wasserstoffatoms, die in den Tabellen 5.5 und 5.6 gezeigt ist. Deswegen ist dieser Schritt nicht mehr unabhängig vom Modell. Nach [34] haben die drei späteren Schritte allerdings keine Bedeutung für den Hauptreaktionsweg. Insgesamt ergibt sich in der Abfolge der Elementarschritte in den QM/MM-Modellen kein Unterschied zu der Abfolge, der für die DFT-Clusterberechnungen vorgeschlagen worden ist.

Die ähnlichen Reaktionsenergien bei der Bildung von **X P-2_{bs}**, dem geschwindigkeitsbestimmenden Schritt, lassen zunächst vermuten, dass die Reaktionsgeschwindigkeit generell weitgehend unabhängig von dem gewählten Modellsystem

ist, solange nur das Vanadiumzentrum realistisch beschrieben ist. Der Methodenvergleich für die kinetisch relevanten Schritte der ODP zwischen den Cluster-, den pbc-DFT- und den Einbettungsrechnungen, der in Tabelle 5.8 untersucht wurde, hat auch keine große Abhängigkeit vom Modell gezeigt. In Übereinstimmung hierzu weisen Experimente von Khodakov et al. an unterschiedlichen Supportmaterialien darauf hin, dass die Art des gewählten Supports hauptsächlich Einfluss auf die Art der vorliegenden VO_x -Spezies hat, die relativen TOFs und damit Reaktions- und Aktivierungsenergien aber nur wenig beeinflusst werden [128]. Allerdings wurde für **CRI L P-TS** eine höhere Aktivierungsenergie berechnet als für die Clusterrechnungen, so dass hier eine Abhängigkeit vom Modell wie auch schon bei den späteren Reaktionen des ODP-Mechanismus vorliegt. Grund hierfür ist in erster Linie die sterische Behinderung durch Hydroxylgruppen im Cristobalitmodell. Das Ausmaß der Abhängigkeit vom Modell auf die Aktivierungsenergien kann also im Einzelnen nicht endgültig abgeschätzt werden, für **CRI L P-TS** wurde aber gezeigt, dass sich die Unterschiede durch sterische Einflüsse ergeben.

5.4.2 Der Einfluss der Beladung

Mit Erhöhung der formalen Beladung durch Substitution von Silanolgruppen durch VO-Gruppen in den Adduktmodellen ändert sich die Reaktionsenergie der Reduktionsschritte und der Desorption. Je mehr benachbarte Vanadiumzentren vorliegen, desto geringer ist die Energie, die für die Reaktion von Propan zum Propylradikal, bzw. vom Propylradikal zu Propen aufgebracht werden muß. Die Energiedifferenz pro zusätzlichem Vanadiumatom im Modell beträgt hierbei -4 bis -15 kJ/mol.

Eine Abhängigkeit vom Vanadiumbeladung in ähnlicher Größe für die Desorption von Sauerstoff aus POSS-Clustern ist bereits in der Literatur beschrieben worden [126]. Die Desorption von Sauerstoff ist allerdings eine Reduktion von Vanadium(V) zu einem Vanadium(III), während die Reaktion mit Wasserstoff zu Vanadium(IV) führt. Auch experimentelle Arbeiten zeigen, dass eine Erhöhung der Beladung des Vanadiums zu einer leichteren Reduzierbarkeit führt (beispielsweise [128]).

Die Desorption des Propylradikals wird mit steigender Beladung dagegen zunehmend endothermer. Der Effekt, der bei den Clustern und den QM/MM-Modellen beobachtet wurde, liegt bei drei bis fünf kJ/mol pro zusätzlichem Vanadiumatom. Grund hierfür ist, dass das Propylradikal stärker an die Oberfläche adsorbiert ist, was auch an den kürzeren Bindungsabständen zwischen dem zentralen Kohlenstoffatom des Radikals und dem Vanadylsauerstoff ersichtlich ist. Dieser Effekt ist allerdings weniger stark ausgeprägt als die energetische Begünstigung der Reduk-

tion.

Ob auch bei höherer Beladung mit VO_x -Zentren eine Desorption des Radikals erfolgen muss oder bei hinreichend hoher Konzentration potentieller Reaktionszentren eine zweite Reaktion an einem benachbarten Vanadiumzentrum erfolgt, ist durch die durchgeführten Untersuchungen nicht zu bestimmen. Zwar ist der Reaktionsweg, der eine Desorption einschließt, energetisch bei allen getesteten Modellen günstiger, allerdings sind die Unterschiede geringer als der zu erwartende Fehlerbereich der Methode, der schon bei reinen DFT-Rechnungen mit dem B3LYP-Funktional auf etwa ± 5 kJ/mol abgeschätzt wird. Die gezeigte Abhängigkeit der Reaktionsenergie von der Beladung steht im Widerspruch zu Untersuchungen von Wachs et al., die zu dem Schluss kamen, dass die eigentliche Reaktivität unabhängig vom Ausmaß der Polymerisation auf der Oberfläche und ausschließlich durch die Wahl des Supportmaterials beeinflusst ist [129].

5.5 Schlussfolgerungen

Für die Clustermodelle **CM1** und die QM/MM-Modelle **EDI L** und **CRI L** wurde der vorgeschlagene Ablauf der ODH von Propan zu Propen aus [34] untersucht. Die Ergebnisse der Clusterrechnungen zur ODP stimmen mit den vorliegenden Ergebnissen aus [34] gut überein, wenn man den kinetisch bevorzugten Reaktionsweg untersucht. Bei diesem erfolgt zunächst die Oxidation von Propan zu einem Propylradikal, es folgt die Desorption von der Oberfläche und darauf die abschließende Oxidation zu Propen an einem weiteren Vanadium(V)zentrum. Ob die Desorption auch bei Oberflächen mit höherer Vanadiumbedeckung notwendig ist, konnte anhand der vorliegenden Ergebnisse nicht abschließend bewertet werden. Für die kinetisch relevanten Schritte des Reaktionsmechanismus wird keine Abhängigkeit vom gewählten Modell für die Reaktionsenergien zu den Intermediaten beobachtet und sie unterscheiden sich nur wenig. Die Hauptunterschiede ergeben sich durch Relaxation der Umgebung und durch die Berücksichtigung von Dispersion. Allerdings liegt der Übergangszustand des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes bei dem QM/MM-Modell **CRI L** energetisch höher als bei den Clusterrechnungen. Auch bei den späteren Reaktionsschritten der ODP wurde eine Abhängigkeit vom Modell beobachtet. Beides ist durch sterische Hinderung bedingt, die in den kinetisch relevanten Intermediaten nicht auftritt.

Die gute Übereinstimmung der Einbettungsrechnungen mit Clusterrechnungen und pbc-DFT-Rechnungen in den kinetisch relevanten Schritten zeigt die generelle Anwendbarkeit der Einbettungsmethode in der hier durchgeführten Imple-

mentation als Slabrechnungen unter Verwendung von QMPOT auch für Studien zur Oberflächenreaktivität. Durch die Einbeziehung der Umgebung des reaktiven Zentrums ergibt sich im Vergleich zu den reinen Clusterrechnungen eine größere Variationsmöglichkeit durch unterschiedliche Oberflächenmodelle bei gleichzeitig nur geringfügiger Steigerung des Rechenaufwands, der deutlich geringer ist als bei pbc-DFT-Rechnungen. Allerdings ist der zusätzliche Aufwand durch die Notwendigkeit der Verwendung großer eingebetteter Cluster zur Vermeidung methodischer Artefakte größer als erhofft.

Die Erhöhung der Beladung mit den Modellen vom Typ **ADD** führte, wie auch experimentell beobachtet, zu einer leichteren Reaktion des Propans bzw. Propylradikals. Umgekehrt wird die Desorption des Propylradikals in geringem Maß energetisch ungünstiger.

Kapitel 6

Die partielle Oxidation von Methanol zu Formaldehyd

6.1 Einführung

Bei der industriellen Oxidation von Methanol zu Formaldehyd wird meist ein Mischoxidkatalysator aus $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3\text{-MoO}_3$ und Silber eingesetzt [130, 131]. Molybdänoxid und Vanadiumoxid sind aufgrund ihrer hohen Aktivität und Selektivität aber auch potentielle Katalysatoren für die industrielle Anwendung. Die Verwendung von Siliziumdioxid als Träger ist für diese Oxidationsreaktion aufgrund ihrer eher moderaten Aktivität im Vergleich zu anderen Trägermaterialien wie etwa CeO_2 oder TiO_2 industriell zwar wenig interessant, aber die Reaktion zu Formaldehyd ist auf diesem Träger hoch selektiv. Dies ist ein Grund, weswegen die partielle Oxidation von Methanol zu Formaldehyd eine wichtige Prototypreaktion für die Untersuchung geträgerter Vanadiumoxidkatalysatoren ist, zu der in den vergangenen Jahren zahlreiche Studien, insbesondere auch mit SiO_2 als Trägermaterial, veröffentlicht wurden. Zusätzlich zu den zahlreichen experimentellen Studien, insbesondere von Wachs et al. (beispielsweise [132–135]) aber auch anderen Gruppen [136, 137], ist in einer theoretischen Arbeit der Mechanismus der Reaktion [18] geklärt worden, wobei der bekannte Silsesquioxancluster **CM1** zum Einsatz kam. In einer früheren Arbeit [43] wurde ein Cluster der Zusammensetzung $\text{OV}(\text{O-SiOH})_3$ eingesetzt, der durch künstliche Wasserstoffbrücken der Hydroxylgruppen die Adsorption des Methanols energetisch deutlich überschätzte. Ferner wurde in [43] für den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt ein falscher Grundzustand angenommen. In [138] wurden dann die Ergebnisse mit dem in [18] vorgeschlagenem Cluster und unter Verwendung der gleichen Methode reproduziert.

Generell sind bei der Oxidation von Methanol an VO_x -Trägerkatalysatoren vor allem die Fragen zu klären, ob das aktive Zentrum monomer, dimer oder oligomer vorliegt, und ob der Vanadylsauerstoff oder der Brückensauerstoff die wesentliche Rolle in der Reaktion einnimmt. Ein Abriss der Diskussion findet sich auch in dem Übersichtsartikel von Keller et al. zu Vanadiumoxiden in der heterogenen Katalyse [5].

Abbildung 6.1 zeigt das in [18] vorgeschlagene Reaktionsschema.

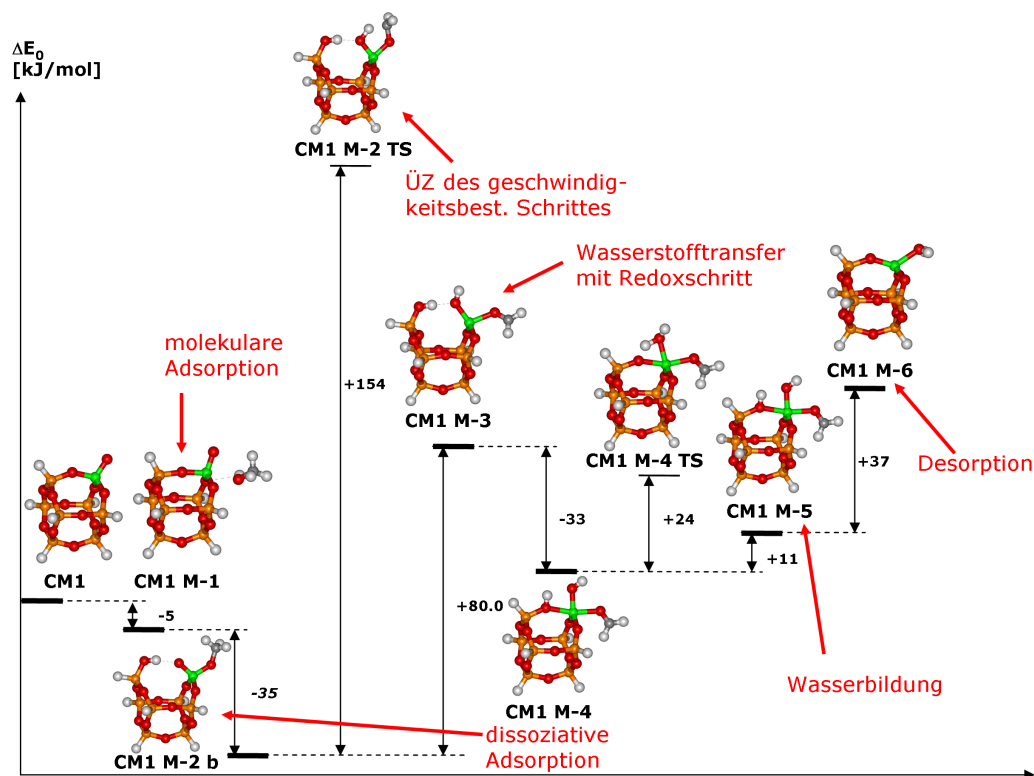


Abbildung 6.1: Vorschlag des Reaktionsmechanismus der Oxidation von Methanol zu Formaldehyd nach [18].

Bei Annahme eines Mars-van-Krevelen-Mechanismus [104] kann die Reaktion in die Oxidation des Reaktanden, in diesem Fall Methanol, und eine spätere Reoxidation des Katalysators aufgeteilt werden. Die spätere Reoxidation des Katalysators bleibt deswegen im vorgeschlagenen Mechanismus unberücksichtigt. Der Mechanismus beginnt mit der molekularen Adsorption von Methanol, ehe ein Proton auf ein Brückensauerstoffatom übertragen wird und somit eine am Vanadium adsorbierte Methoxyspezies verbleibt. Dies stimmt mit der spektroskopischen Beobachtung überein, dass auf der Oberfläche V-OCH_3 -Spezies vorliegen [139]. Im geschwindigkeitsbestimmenden Redoxschritt wird dann ein zweiter Wasserstoff auf den Vanadylsauerstoff übertragen. Nach der Rückbildung der Sauerstoffbrücke wird Wasser gebildet und abschließend Formaldehyd desorbiert. In diesem Mechanismus sind

also sowohl der Brückensauerstoff für die Adsorption des Methanols als auch der Vanadylsauerstoff, der im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt reduziert wird, beteiligt. Die experimentell durch die Arrheniusgleichung bestimmte scheinbare Aktivierungsenergie als Summe der Adsorptionsenergie des vorgelagerten Gleichgewichts und der Aktivierungsenergie der eigentlichen Redoxreaktion hängt somit von beiden Parametern ab.

Zunächst wird in diesem Kapitel mit Hilfe von QM/MM-Einbettungsrechnungen die Adsorption von Methanol an der Oberfläche eines Slabmodells vom Typ **ADD** getestet, um zu untersuchen, ob und wie die Adsorption an gespannten SiO_2Si -Ringen auf der Oberfläche erfolgt. Die eigentlichen Reaktionen werden an drei Modellen untersucht: Zunächst wird der Reaktionsmechanismus für das dimere System **CM2** untersucht. Wichtige Fragen in dieser Untersuchung sind, ob der generelle Reaktionsmechanismus sich durch das Vorhandensein von V-O-V-Brücken ändert, und ob und wie die Reaktionsenergien der Elementarschritte sich im Vergleich zum Cluster **CM1** ändern. Ferner wird der gesamte Reaktionsmechanismus anhand des QM/MM-Modells **CRI L** simuliert. Wie auch schon bei der ODP gilt es, die Einflüsse der Oberfläche zu untersuchen. Weil gemäß dem Vorschlag für den Reaktionsmechanismus der partiellen Oxidation auch die V-O-Si-Brücken für die Reaktion wesentlich sind, wird der Einfluss des Trägers vermutlich ausgeprägter sein als er bei der ODP ist. Abschließend erfolgte eine Untersuchung des kleinen Clusters $\text{V}(\text{O})_2(\eta_2 - \text{O}_2)^-$. Für dieses Gasphasenanion wurde kürzlich eine experimentelle und theoretische Studie von Waters et al. veröffentlicht [140]. Die Untersuchung dieses Anionenclusters ergänzt das Bild von der Reaktion.

6.2 Modelle und Methoden

6.2.1 Modelle

Clustermodelle

Für die Untersuchung der Reaktion dimerer Systeme wurde das Clustermodell **CM2** benutzt, das bereits in Kapitel 4.1 vorgestellt worden ist. Die Nomenklatur der Cluster in diesem Kapitel leitet sich aus dem Namen des Ausgangsmodells, gefolgt von einem **M** für die Reaktion von Methanol sowie einer Nummer für das jeweils betrachtete Intermediat ab. Wenn von einem Cluster unterschiedliche Isomere untersucht worden sind, so werden diese durch Buchstaben von einander unterschieden.

Modelle für die QM/MM-Einbettung

Zur Untersuchung der Adsorption von Methanol an der Oberfläche eines V_2O_5/SiO_2 -Trägerkatalysators wurde als Modell das System **ADD 1 L** gewählt. In diesem Modell befinden sich im Unterschied zu den anderen QM/MM-Modellen zwei Hydroxylgruppen an direkt benachbarten Siliziumatomen. Dadurch kann die teilweise auftretende Dehydroxylierung der Oberfläche und die Bildung von gespannten SiO_2Si -Ringen, die bei höheren Temperaturen auftreten können [49,141], simuliert werden. Das Modell **ADD 1 L** wurde gewählt, um etwaige Clusterartefakte, die durch Verwendung eines kleineren Clusters bei Reaktivitätsstudien in der Nähe der Clusterterminierung auftreten können, möglichst zu vermeiden.

Die Simulation der Reaktion von Methanol mit einem QM/MM-Modell wurde mit dem Modellsystem **CRI L** ausgeführt, das auch schon bei den Untersuchungen der Reaktionen mit Wasser und Sauerstoff und der Reaktion von n-Propan zu n-Propen zum Einsatz kam. Da bei der Reaktion von Methanol zu Formaldehyd die V-O-Si-Brücken eine bedeutendere Rolle als bei der ODP einnehmen, ist dieses Modell, das weniger stark gespannt ist als die **EDI**-Modelle, geeigneter, denn so wird ein zu großer Einfluss der Aufhebung der Ringspannung durch Bindungsbrüche vermieden. Die Größe des gewählten Systems soll wie schon bei der ODP das Auftreten von Clusterartefakten vermeiden. Die Nomenklatur der eingebetteten Cluster erfolgt entsprechend dem Schema der vorangegangenen Kapitel: Zunächst wird der Modelltyp genannt, darauf folgt ein **M** für die Reaktion von Methanol und dann eine Nummer. Sollten von einem eingebetteten Cluster unterschiedliche Isomere untersucht worden sein, so werden diese durch Buchstaben von einander unterschieden. Die Abbildungen zeigen jeweils nur den eingebetteten Cluster. Um die Umgebung des reaktiven Zentrums deutlicher darzustellen, ist sie jeweils als Kugel-Stab-Modell hervorgehoben.

6.2.2 Methoden

DFT-Clusterberechnungen

Die DFT-Clusterberechnungen erfolgten gemäß der Methode, die in Kapitel 4.1.2 beschrieben worden ist.

QM/MM-Rechnungen

Die QM/MM-Rechnungen erfolgten gemäß der Methode, die in Kapitel 4.1.2 beschrieben worden ist. Für die Übergangszustände der QM/MM-Modelle wurde die

Methode aus Abschnitt 5.2.2 verwendet. Bei den Clustermodellen erfolgte teilweise eine Voroptimierung der Übergangszustände mit der QST2-Methode von GAUSSIAN03, teilweise wurden die Ausgangsstrukturen der Optimierung der Übergangszustände durch chemische Intuition bestimmt. Die eigentliche Optimierung der Übergangszustände erfolgte stets mit TURBOMOLE durch die Methode des *eigenmode following*.

Die Coloumbladungen wurden erneut durch ESP-Fitting mit Hilfe von GAUSSIAN [108,118] bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6.1 aufgeführt. Sauerstoffatome wurden, soweit nicht anders angegeben, als core-shell-Ionenpaar entsprechend der Ladungsteilung aus Tabelle 4.1 für $O_{V=O/Si-O-V}$ behandelt.

Tabelle 6.1: Die gefitteten Coloumbladungen der einzelnen Gasphasenmoleküle bei der Oxidation von Methanol.

Molekül	Fragment Ladung [e]				
CH ₃ OH	CH ₃ OH 0.667	CH ₃ OH 0.111	CH ₃ OH -2.0	CH ₃ OH 1.0	
CH ₂ O	CH ₂ O 0.43	CH ₂ O -0.006	CH ₂ O _{core} 0.656	CH ₂ O _{shell} -1.074	

6.3 Ergebnisse

6.3.1 Die Adsorption von Methanol am QM/MM-Modell ADD 1 L

In der Untersuchung der partiellen Oxidation von Methanol zu Formaldehyd am Modell **CM1** [18] erfolgt die Adsorption von Methanol am Vanadiumatom unter Bildung einer Methoxygruppe und einer Silanolgruppe. Auf realen Oberflächen gibt es aber noch weitere Möglichkeiten der Methanoladsorption: So wäre beispielsweise die Adsorption an einer Silanolgruppe möglich. Für das Modell **CM1** wurde diese Reaktion geprüft, sie erwies sich aber um 34 kJ/mol ungünstiger als der Vorschlag aus Abbildung 6.1. An der Oberfläche ist aber auch die Adsorption an SiO₂Si-Ringen möglich, wenn diese vorliegen. In Kapitel 4.1 wurde bereits darauf hingewiesen, dass bei Untersuchungen der Oberfläche von amorphen Siliziumdioxid nahe der Reaktionstemperatur nur sehr wenig freie Silanolgruppen nachgewiesen wurden [49]. Ein möglicher Grund dafür ist, dass Hydroxylgruppen in einer Kondensationsreaktion SiO₂Si-Ringe bilden. Diese Ringe sind potentielle reaktive Zentren und somit auch alternative Orte der Adsorption von Methanol. Experimentell werden sie ab etwa 500°C unter wasserfreien Bedingungen anhand von IR-Banden nachgewiesen [141]. Diese treten bei Anwesenheit von Wasser, Me-

thanol oder Ammoniak nicht mehr auf [142]. Berechnungen haben gezeigt, dass SiO_2Si -Ringe auch bei β -Cristobalit auftreten können [143, 144]. Deswegen ist die Betrachtung der SiO_2Si -Ringe sinnvoll, obwohl sie erst bei höherer Temperatur auftreten als die bei der Umsetzung von Methanol typischen Reaktionstemperatur von etwa 530 K [5].

Von den bisher vorgestellten Modellen bietet sich das Modell **ADD 1 L** zur Untersuchung an, denn bei ihm sind zwei Hydroxylgruppen direkt benachbart. Da bei der Adsorption von Methanol eine V-O-Si- bzw. die Si-O-Si-Brücke gebrochen wird, darf der Einfluss des Trägers nicht vernachlässigt werden. Aus diesem Grund wäre es für eine exakte quantitative Betrachtung notwendig, ein noch größeres Modell als **ADD 1 L** zu wählen, dies ist aber rechnerisch zu aufwendig, um noch mit Hybridfunktionalen berechnet werden zu können.

Um die Relevanz für die katalytische Reaktion unter realen Bedingungen zu prüfen, wurden neben der Reaktionsenergie und der um die Nullpunktsschwingungsenergie korrigierten Energie auch die Reaktionsenthalpien bei 298 und bei 530 K berechnet. Die Ergebnisse der Reaktionsfolge, die in Abbildung 6.2 gezeigt ist, sind in Tabelle 6.2 zusammengefasst. Zum Vergleich sind ebenfalls die Energien für die Adsorption von Methanol an einer V-O-Si-Bindung für **ADD 1 L** (**ADD 1 L** + $\text{CH}_3\text{OH} \rightleftharpoons \text{ADD 1 L M-1 b}$) und für das Clustermodell **CM1** aufgeführt.

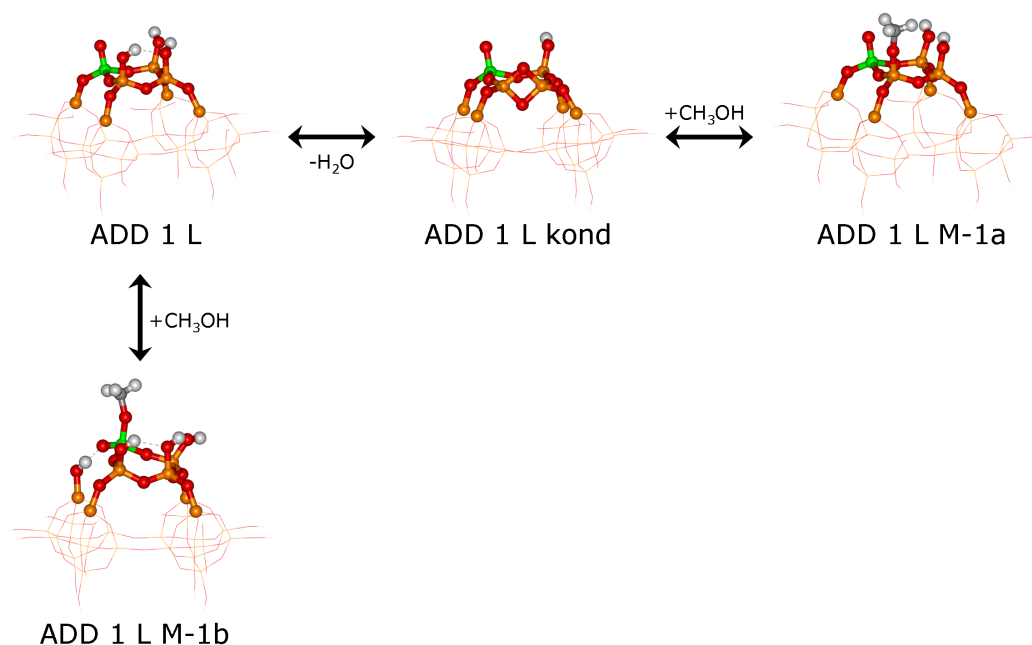


Abbildung 6.2: Untersuchung der Kondensation und anschließende Adsorption von Methanol an **ADD 1 L**.

Die Kondensationsreaktion hat mit 189 kJ/mol eine positive Reaktionsenergie und

Tabelle 6.2: Reaktionsenergien und -enthalpien (in kJ/mol) für die Kondensation und anschließende Adsorption von Methanol an **ADD 1 L** und die Vergleiche mit der dissoziativen Adsorption an einer V-O-Si-Brücke für **ADD 1 L** sowie der dissoziativen Adsorption bei **CM1**.

Reaktion	ΔE [QM/Pot/vdW]	ΔE_0	ΔH_{298}	ΔH_{530}	ΔG_{298}	ΔG_{530}
ADD 1 L \rightleftharpoons ADD 1 L kond + H₂O	203 [181/-22/-]	189	185	191	151	102
ADD 1 L kond + CH₃OH \rightleftharpoons ADD 1 L M-1 a	-138 [-141/-6/9]	-132	-117	-128	-89	-68
ADD 1 L + CH₃OH \rightleftharpoons ADD 1 L M-1 a + H₂O	65 [40/16/9]	57	68	64	62	35
ADD 1 L + CH₃OH \rightleftharpoons ADD 1 L M-1 b	-73 [15/-104/16]	-71	57	-67	-36	-11
CM1 + CH₃OH \rightleftharpoons CM1 M-2 b	-42	-40	-35	-30	-5	20

ist sowohl bei Raumtemperatur mit 185 bzw. bei 530 K mit 191 kJ/mol endotherm. Bei beiden Temperaturen ist die Reaktion stark endergonisch. Die Adsorption von Methanol an die Struktur nach der Kondensationsreaktion (**ADD 1 L kond**) ist mit 132 kJ/mol stark exotherm und dies gilt auch bei 298 und 530 K. Betrachtet man jedoch die Summe der beiden Reaktionen, so überwiegt der endotherme und endergonische Anteil der ersten Kondensation den der exothermen Adsorption, so dass die Gesamtreaktion mit 57 kJ/mol (bzw. 68 und 64 kJ/mol bei 298 und 530 K) endotherm und ebenso endergonisch bleibt. Die Adsorption von Methanol an die Ausgangsstruktur **ADD 1 L** zu **ADD 1 L M-1b** ist mit -71 kJ/mol exotherm. Sie ist somit weniger exotherm als die Adsorption an die kondensierte Struktur **ADD 1 L kond**, die zu **ADD 1 L M-1 a** führt. Der Anteil der DFT-Rechnungen an der Reaktionsenergie ist mit 15 kJ/mol im Vergleich zu dem Anteil der Potentialrechnungen mit -104 kJ/mol eher klein. Die Gesamtreaktionsenergie unterscheidet sich trotzdem nicht stark von der Adsorptionsenergie im System **CRI L** (**CRI L** + CH₃OH \rightleftharpoons **CRI L M-2 e**, -35 kJ/mol, siehe Kapitel 6.3.3). Der Grund für den großen Anteil der Potentialenergie ist bei der Betrachtung der Struktur des Slabs erkennbar: Das Brechen der V-O-Si-Brücke geht mit einer mechanischen Aufweitung der vormaligen Ringstruktur einher. Diese Strukturänderung setzt sich durch die Struktur fort und ist auch noch bei den *dangling bonds* des Clusters und hier insbesondere denen zwischen den Käfigschichten stark ausgeprägt. Eine bessere Beschreibung wäre mit einer Vergrößerung des eingebetteten Clusters möglich. Ein weiter vergrößerter Cluster ist bei Verwendung von Hybridfunktionalen mit angemessenem Zeitaufwand aber nicht zu berechnen. Hinzu kommt, dass bei den Berechnungen in Kapitel 6.3.3 gezeigt werden wird, dass diese Aufteilung generell bei starren Systemen, die relaxieren, auftritt. Zum Vergleich sind auch noch einmal die Reaktionsenthalpien sowie Freie Reaktionsenthalpien für die dissoziative Adsorption am Clustermodell **CM1** gezeigt.

Für den Fall, dass die dissoziative Adsorption trotzdem an vorhandenen SiO₂Si-Ringen erfolgt, wurde der Redoxschritt überprüft. Er ist mit 140 kJ/mol bezogen auf den Eingangskanal deutlich stärker endotherm als bei dem Clustermodell **CM1** (47 kJ/mol bezogen auf den Eingangskanal). Hauptgrund dafür ist die schwache Koordinierung des Formaldehyds an das Siliziumatom. Aus diesem Grund sollte auch die Desorption des Formaldehyds aus dieser Struktur eine hohe energetische Barriere haben. Methanol, das an mögliche SiO₂Si-Ringe adsorbiert, wäre also für die Gesamtreaktionsbilanz verloren, weil es nicht weiter reagiert, bzw. eventuell entstandene Produkte nicht desorbieren. Die Struktur des gebildeten Primärprodukts ist in Abbildung 6.3 gezeigt.

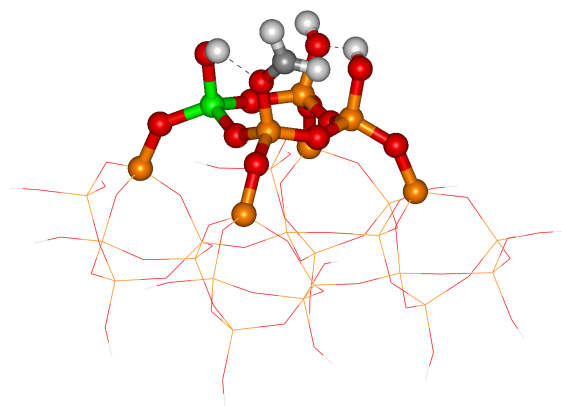


Abbildung 6.3: Das Produkt der Redoxreaktion nach der Adsorption von Methanol an einem SiO_2Si -Ring im Modell **ADD 1L**.

6.3.2 Die Reaktion von CM2 und Methanol

Um die Ergebnisse aus der Untersuchung von **CM1** [18] noch weiter verallgemeinern zu können, wurde die Oxidation von Methanol zu Formaldehyd an POSS-Clustern auch mit **CM2** untersucht. Da in diesem Cluster ein zweites Vanadiumatom existiert, ergeben sich neue mögliche Wege des Reaktionsablaufs.

Die auf die molekulare Adsorption folgende dissoziative Adsorption kann im Fall von **CM1** zu zwei unterschiedlichen Strukturen führen (siehe Abb. 6.4 und Tab. 6.3): Bei **CM1 M-2 a** befindet sich die Methoxygruppe in der Nähe von der nach der Adsorption entstandenen Silanolgruppe. Bei **CM1 M-2 b** sind die Position von Methoxygruppe und Vanadylgruppe gegenüber der vorherigen Struktur vertauscht. Hier besteht zwischen Vanadylsauerstoff und der Silanolgruppe eine Wasserstoffbrückenbindung, die diese Struktur energetisch um zehn kJ/mol gegenüber ihrer Alternativkonformation begünstigt [18].

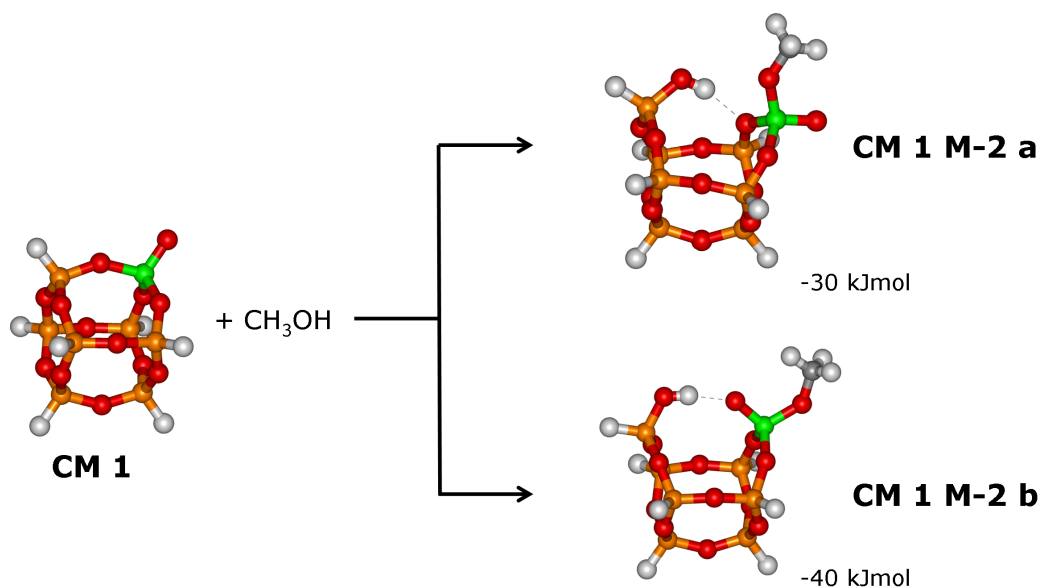


Abbildung 6.4: "Übersicht über die beiden möglichen Strukturen nach der Adsorption von Methanol an **CM1**.

Tabelle 6.3: Reaktionsenergien für die Adsorption von Methanol an **CM1** in kJ/mol.

Reaktion CM1 + CH ₃ OH ⇌	ΔE	ΔE_0	ΔH_{298}	ΔH_{530}	ΔG_{298}	ΔG_{530}
CM1 M-2 a	-31	-29	-24	-19	9	37
CM1 M-2 b	-42	-40	-35	-30	-5	20

Für das Strukturmodell **CM2** gibt es neben diesen beiden Anordnungen (**CM2 M-2 c**, **CM2 M-2 d**) die zusätzliche Möglichkeit, dass anstatt einer V-O-Si-Brücke eine V-O-V-Brücke gebrochen wird, was zu weiteren zwei Strukturen führt (**CM2 M-2 a**, **CM2 M-2 b**). Die sich aus diesen Überlegungen ergebenden Strukturen sind in Abbildung 6.5 und die Reaktionsenergien der Adsorption in Tabelle 6.4 gezeigt.

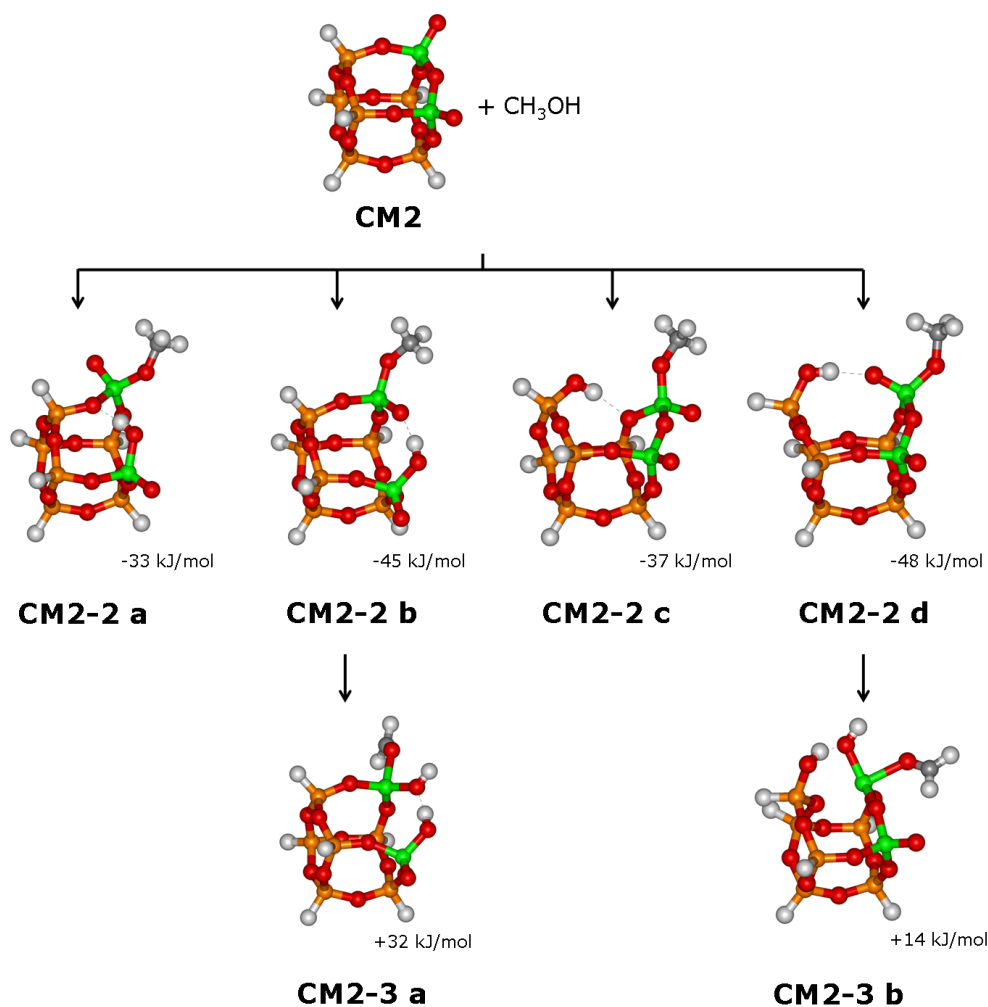


Abbildung 6.5: "Übersicht über die möglichen Strukturen nach der Adsorption von Methanol und die nach der Oxidation an **CM2**.

Die günstigste Struktur ist demnach **CM2 M-2 d**, bei der die V-O-Si-Brücke gebrochen wurde und sich eine Wasserstoffbrücke zwischen Vanadylsauerstoff und Silanolgruppe ausgebildet hat. Diese Struktur ist allerdings nur unwesentlich günstiger (drei kJ/mol) als Struktur **CM2 M-2 b**, bei der die V-O-V-Brücke gebrochen wurde und bei der sich ebenfalls eine Wasserstoffbrücke zwischen Vanadylsauerstoff und übertragenem Wasserstoff ausgebildet hat. Bei dem anschließenden Re-

Tabelle 6.4: Reaktionsenergien für die Adsorption von Methanol an **CM2**, die plausibelsten Redoxschritte und deren Übergangszustände in kJ/mol.

Reaktion CM2 + CH ₃ OH ⇌	S ²	ΔE	ΔE ₀	ΔH ₂₉₈	ΔH ₅₃₀	ΔG ₂₉₈	ΔG ₅₃₀
CM2 M-2 a	0.00	-37	-33	-30	-25	6	35
CM2 M-2 b	0.00	-47	-45	-41	-36	-11	13
CM2 M-2 c	0.00	-40	-37	-34	-28	0	27
CM2 M-2 d	0.00	-51	-48	-44	-38	-10	17
CM2 M-3 b	2.01	15	14	38	46	65	86
CM2 M-3 d	2.01	38	32	17	25	59	92
CM2 M-TS b_{bs}	0.48	152 (136)	141 (125)	136 (120)	139 (123)	191 (175)	234 (218)
CM2 M-TS b_{trip}	2.01	246	230	-	-	-	-
CM2 M-TS d_{bs}	0.40	144 (125)	130 (111)	132 (113)	137 (118)	171 (152)	203 (184)
CM2 M-TS d_{trip}	2.01	247	232	-	-	-	-

Die kursiven Zahlen in Klammern sind die spinprojizierten Energien.

doxschritt führt die Reaktion über **CM2 M-2 d** allerdings zu einem um 18 kJ/mol günstigeren Produkt (**CM2 M-3 d**). Thermodynamisch ist diese Reaktion also bevorzugt. Betrachtet man die Übergangszustände der beiden möglichen Reaktionswege (Abbildung 6.6), so ist dieser Reaktionsweg auch kinetisch bevorzugt: Der Übergangszustand **CM2 M-TS d**, der zu **CM2 M-3 d** führt, ist mit 111 kJ/mol scheinbarer Aktivierungsenergie um 14 kJ/mol günstiger als der alternative Reaktionsweg über **CM2 M-TS b**. Somit wird die tatsächliche Redoxreaktion beim Modell **CM2** hauptsächlich durch den Bruch einer V-O-Si-Bindung initiiert. Ursache für den Unterschied in der Stabilität der beiden Intermediate könnte einerseits die Stärke der V-O-V-Bindung gegenüber der V-O-Si-Bindung sein oder aber die Stärke der Wasserstoffbrücke. Single-Point-Rechnungen an variierten Strukturen von **CM2 M-2 b** und **CM2 M-2 d**, bei denen jeweils das Wasserstoffatom der Hydroxylgruppe um 180° verdreht wurde, zeigten, dass bei dieser Konformation **CM2 M-2 b** um zehn kJ/mol stabiler ist. Also ist die Stärke der Wasserstoffbindung Ursache der größeren Stabilität.

Abgesehen von der dissoziativen Adsorption erfolgt die Reaktion am dimeren **CM2** nach dem gleichen Reaktionsschema wie am monomeren **CM1**. Dieses Schema ist in Abbildung 6.7 gezeigt. Die Reaktionsenergien der einzelnen Elementarschritte bezogen auf den Eingangskanal sind in Tabelle 6.5 gegeben und werden dort mit denen für das Modell **CM1** verglichen.

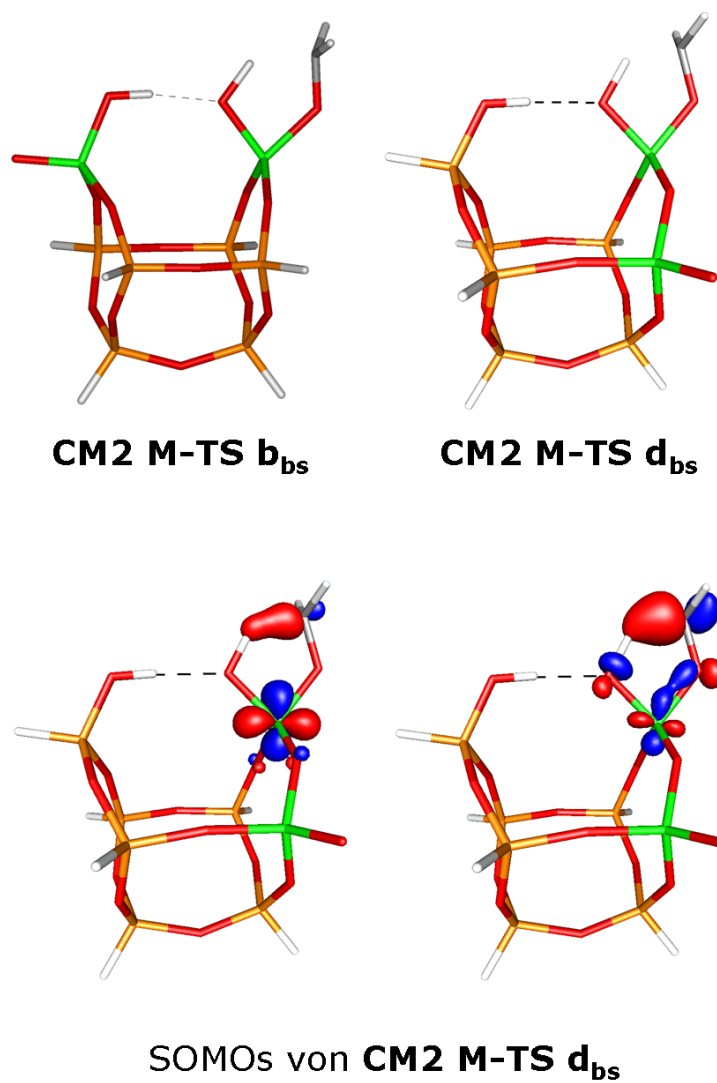


Abbildung 6.6: Darstellung der Übergangszustände **CM2 M-TS b_{bs}** und **CM2 M-TS d_{bs}** , sowie der SOMOs von **CM2 M-TS b_{bs}** .

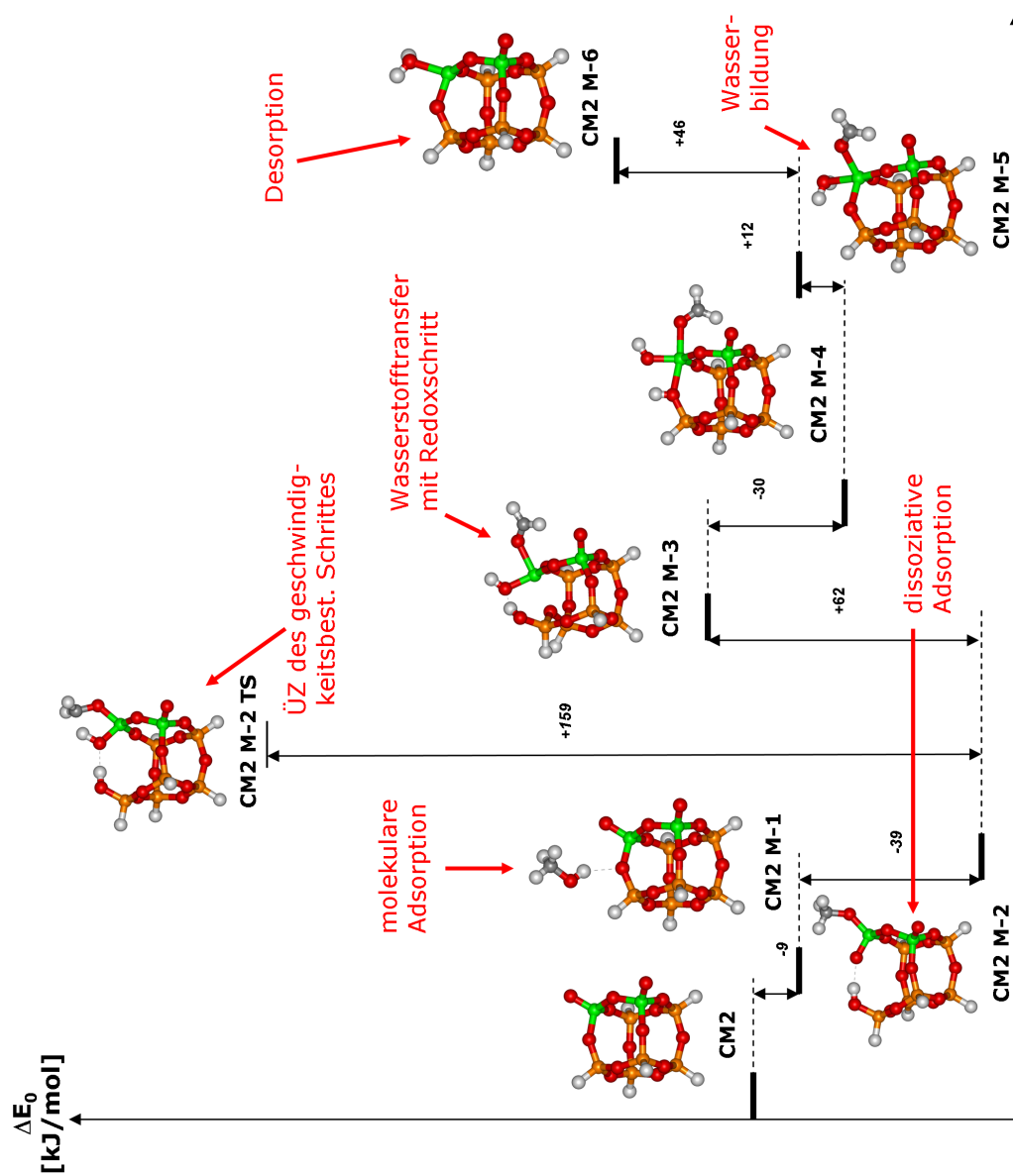


Abbildung 6.7: Vorschlag für das Reaktionsschema der Oxidationsreaktion von Methanol an CM2.

Tabelle 6.5: Reaktionsenergien (kJ/mol) für die Elementarschritte und den Übergangszustand des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes für die Oxidationsreaktion von Methanol an **CM1** und **CM2** im Vergleich.

Reaktion	n = 1		n=2	
	ΔE	ΔE_0	ΔE	ΔE_0
CM_n + CH ₃ OH \rightleftharpoons				
CM_n M-1	-12	-5	-11	-9
CM_n M-2	-42 ^a	-40 ^a	-51 ^b	-48 ^b
CM_n M-2 TS _{bs}	161	145	144	130
	(130)	(114)	(125)	(111)
CM_n M-2 TS _{trip}	251	235	247	232
CM_n M-3	47	40	15 ^c	14 ^c
CM_n M-4	11	7	-13	-16
CM_n M-5	22	18	-4	-4
CM_n M-6 + CH ₂ O	66	55	51	42

Die kursiven Zahlen in Klammern sind die spinprojizierten Energien.

^bbezogen auf **CM1 M-2 b**

^bbezogen auf **CM2 M-2 d**

^cbezogen auf **CM2 M-3 d**

Auf die anfängliche molekulare Adsorption (-9 kJ/mol) erfolgt die eben beschriebene dissoziative Adsorption (-39 kJ/mol) zu **CM2 M-2 d**. Während die molekulare Adsorption um vier kJ/mol bei **CM2** günstiger ist als bei **CM1**, sind es acht kJ/mol bei der dissoziativen Adsorption.

Da die nun folgende Reaktion, bei der der zweite Wasserstoff auf den Vanadylsauerstoff in einem Redoxschritt übertragen wird, der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist, ist der Übergangszustand **CM2 M-2 TS** dieser Reaktion für die Kinetik der Reaktion wichtig. Wie auch bei dem monomeren Modell ist die Broken-Symmetry-Lösung die korrektere Beschreibung des Zustandes, d.h. auch hier liegt ein biradikaloider Übergangszustand vor. Im Vergleich zu der scheinbaren Aktivierungsenergie des monomeren Modells ist die des dimeren Modells um drei kJ/mol geringer (siehe Tab. 6.5). Betrachtet man aber die intrinsische Aktivierungsenergie, so ist diese mit 159 kJ/mol um fünf kJ/mol höher als bei **CM1**. Dieses Ergebnis ist angesichts der Ergebnisse für dimere Vanadiumoxidspezies bei der ODH von Propan [125] unerwartet. Das eigentliche Reaktionsprodukt ist mit 62 kJ/mol endotherm. Dieser Schritt ist damit um 18 kJ/mol günstiger als im Modell **CM1**. Die HOMOs von **CM2 M-3 d** sind ausschließlich an dem Vanadium zentriert, an dem das Formaldehyd koordiniert ist. Also sind die Elektronen nur auf dieses Vanadium übertragen worden. Für die HOMOs von **CM2 M-3 b** gilt dasselbe. Auf den Redoxschritt folgt die erneute Ausbildung der zuvor gebrochenen V-O-Si-Brücke mit -29 kJ/mol. Diese Reaktion hat beim monomeren Cluster eine Reak-

tionsenergie von -33 kJ/mol und ist somit beinahe identisch. Danach wird Wasser gebildet, was mit einem Energieaufwand von 12 kJ/mol verbunden ist, im Vergleich zu 11 kJ/mol bei **CM1**. Zum Abschluss wird das gebildete Formaldehyd desorbiert (46 kJ/mol). Die Desorption des Formaldehyd benötigt bei **CM1** nur 37 kJ/mol und ist somit um neun kJ/mol günstiger.

Insgesamt ist die Reaktion mit 42 kJ/mol endotherm und somit auch von der Gesamtwärmetönung der Reaktion an **CM1** mit 55 kJ/mol (korrigiert um Nullpunktsschwingungsenergie) ähnlich.

6.3.3 Die Reaktion von Methanol zu Formaldehyd am Modell CRI L

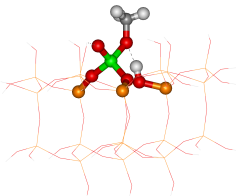
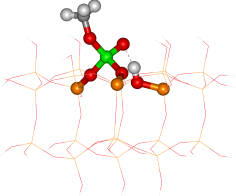
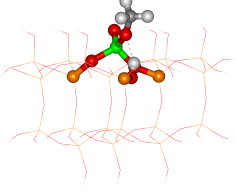
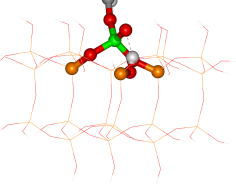
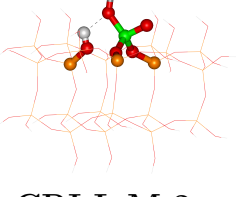
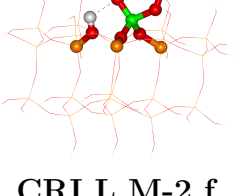
Nach der Untersuchung des Reaktionsmechanismus der partiellen Oxidation von Methanol mit den Clustermodellen **CM1** und **CM2** soll auch der Reaktionsmechanismus der Oxidation von Methanol am QM/MM-Modell **CRI L** betrachtet werden.

Da bei der Oxidation von Methanol zu Formaldehyd V-O-Si-Brücken gebrochen werden, ist bei dieser Reaktion ein größerer Einfluss des gewählten Modells auf einzelne Schritte der Reaktion als bei der ODP zu erwarten. Wie bereits für das dimere Clustermodell **CM2** gezeigt wurde, ist die Adsorption des Methanols unter Bruch einer Bindung des Vanadiums an den Support entscheidend für den weiteren Verlauf der Reaktion. Aber anders als bei **CM1** sind bei **CRI L** die drei V-O-Si-Bindungen nicht äquivalent, deswegen ist es, wie auch schon bei **CM2**, notwendig, die unterschiedlichen möglichen Adsorptionsstellen zu überprüfen. Hinzu kommt, dass, wie auch schon bei den Clustermodellen, zwei Konformationen der Adsorbatstruktur möglich sind. Da drei Adsorptionsstellen und jeweils zwei Konfigurationen möglich sind, ergeben sich insgesamt sechs Adsorbatstrukturen. Die jeweiligen Strukturen und zugehörigen Adsorptionsenergien sind in Tabelle 6.6 gezeigt.

Die Energien unterscheiden sich stark voneinander. Dies gilt sowohl für die Gesamtenergien als auch für die Einzelbeiträge aus DFT- und Kraftfeldanteilen. Die günstigste Struktur ist **CRI L M-2 e**, die um elf kJ/mol günstiger ist als **CRI L M-2 b**. Da beide Intermediate energetisch nicht weit auseinander liegen, wurde für beide der Redoxschritt untersucht. Hierbei zeigt sich, dass die Reaktion ausgehend von **CRI L M-2 e**, die zu der Struktur **CRI L M-3 e** führt, um 39 kJ/mol ungünstiger ist als die Reaktion aus **CRI L M-2 b**. Das Methanol wird deswegen zunächst in der Struktur **CRI L M-2 e** dissoziativ adsorbiert. Danach wird das Proton auf ein anderes dem Vanadium benachbartes Sauerstoffatom übertragen. Es resultiert **CRI L M-3 b**, über das dann die weitere Reaktion erfolgt. Ein Vorschlag für den Gesamtreaktionsmechanismus ist in Abbildung 6.8 gezeigt, die zugehörigen Reaktionsenergien sind in Tabelle 6.7 aufgeführt.

Wie bereits beschrieben, führt die dissoziative Adsorption letztlich zur Bildung von **CRI L M-2 b**. Aus **CRI L M-2 b** erfolgt die Übertragung des zweiten Wasserstoffatoms aus der Methylgruppe auf den Vanadylsauerstoff in einem Redoxschritt, der das Vanadium von der Oxidationsstufe +5 auf die Stufe +3 reduziert. Gleichzeitig wird Formaldehyd gebildet, das nur noch schwach an das Vanadium koordiniert ist, wie man an der Verlängerung der V-O-Bindung sehen

Tabelle 6.6: Reaktionsenergien für die Adsorption von Methanol an **CRI L** in kJ/mol.

Reaktion CRI L + CH ₃ OH \rightleftharpoons	ΔE [QM/Pot]
 <p>CRI L M-2 a</p>	-5 [2/-7]
 <p>CRI L M-2 b</p>	-26 [39/-65]
 <p>CRI L M-2 c</p>	17 [20/-3]
 <p>CRI L M-2 d</p>	11 [28/-17]
 <p>CRI L M-2 e</p>	-35 [24/-59]
 <p>CRI L M-2 f</p>	0 [40/-40]

In eckigen Klammern sind die Beiträge des DFT-Teils und des Kraftfeld-Teils gezeigt:
QM//QMPOT / Pot//QMPOT.

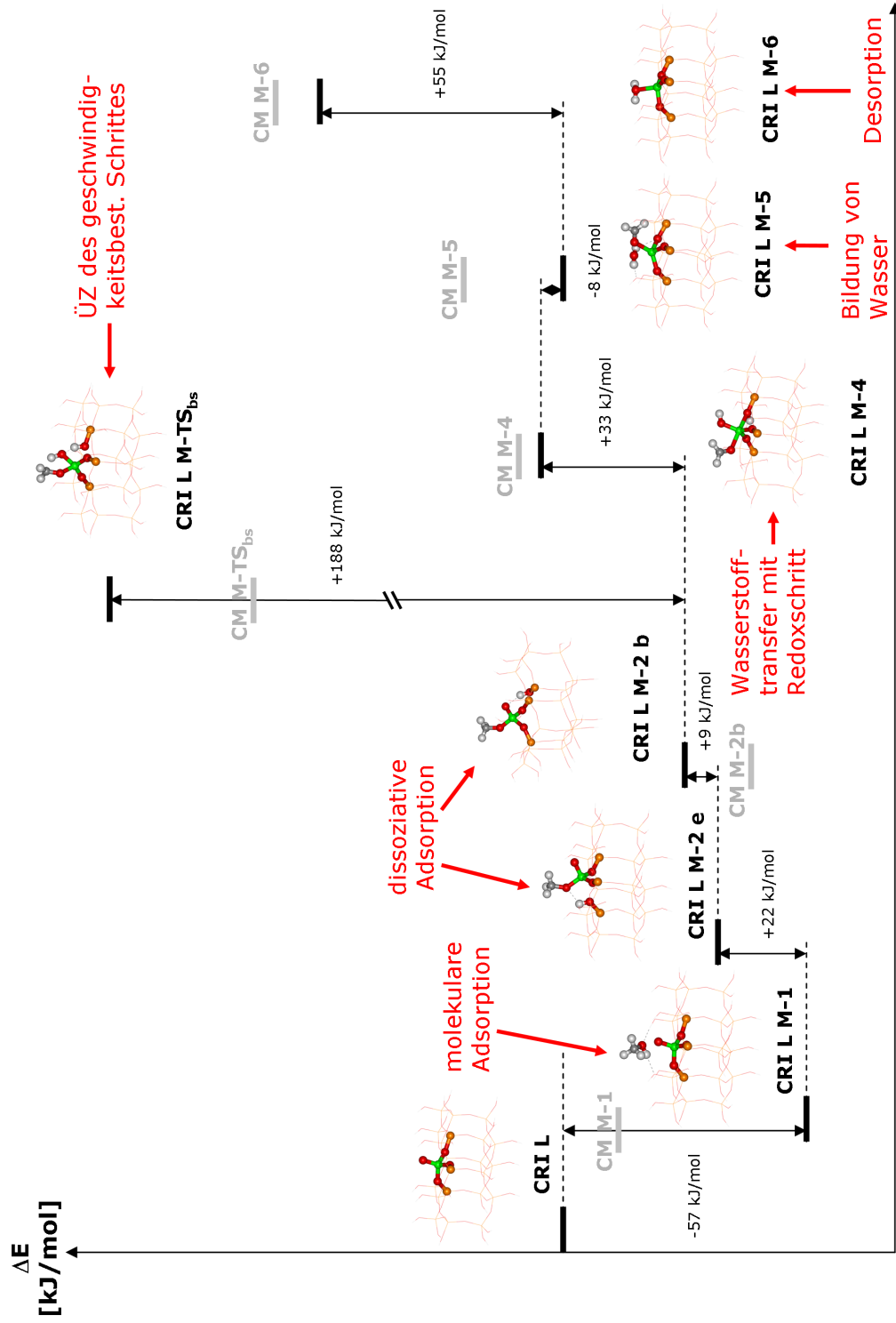


Abbildung 6.8: Vorschlag für das Reaktionsschema der Oxidationsreaktion von Methanol an CRI L. In Grau sind die Intermediate für CM1 zum Vergleich gezeigt.

Tabelle 6.7: Reaktionsenergien (kJ/mol) der Intermediatstrukturen bei der Oxidation von Methanol am Modell **CRI L** im Vergleich der Umsetzung am Modell **CM1**.

Reaktion CM1 + CH ₃ OH \rightleftharpoons	ΔE	Reaktion CRI L + CH ₃ OH \rightleftharpoons	ΔE [QM/Pot]
CM1 M-1	-11	CRI L M-1	-57 [-60/3]
		CRI L M-2 e	-35 [24/-59]
CM1 M-2 b	-42	CRI L M-2 b	-26 [39/-65]
CM1 M-3	48		
CM1 M-4	12	CRI L M-4	7 [57/-50]
CM1 M-5	23	CRI L M-5	-1 [9/-10]
CM1 M-6 + CH ₂ O	66	CRI L M-6 + CH ₂ O	54 [54/0]
CM1 M-TS_{bs}	151 (<i>129</i>)	CRI L M-TS_{bs}	177 (<i>162</i>) [230/-53]

Die kursiven Zahlen in Klammern sind die spinprojizierten Energien. In eckigen Klammern sind die Beiträge des DFT-Teils und des Kraftfeld-Teils gezeigt: QM//QMPOT / Pot//QMPOT.

kann. Um das unterkoordinierte Vanadium koordinativ besser abzusättigen, wird die vormals gebrochene V-O-Si-Bindung zurückgebildet, wenngleich auch die Bindung bei einer Bindungslänge von 2.2 Å noch sehr schwach ist. Die Reaktionsenergie des Redoxschritts (**CRI L M-2b** \rightleftharpoons **CRI L M-4**) liegt bei 31 kJ/mol und ist somit deutlich geringer als die der Clusterstudien, die bei 90 kJ/mol liegt. Der Übergangszustand dieser Reaktion ist in den Clusterstudien gleichzeitig der geschwindigkeitsbestimmende Schritt und sollte das auch im Fall der Einbettung sein. Der eingebettete Cluster des Übergangszustands ist in Abbildung 6.9 gezeigt. Der Grundzustand ist, wie auch schon in den Clusterstudien, ein Broken-Symme-

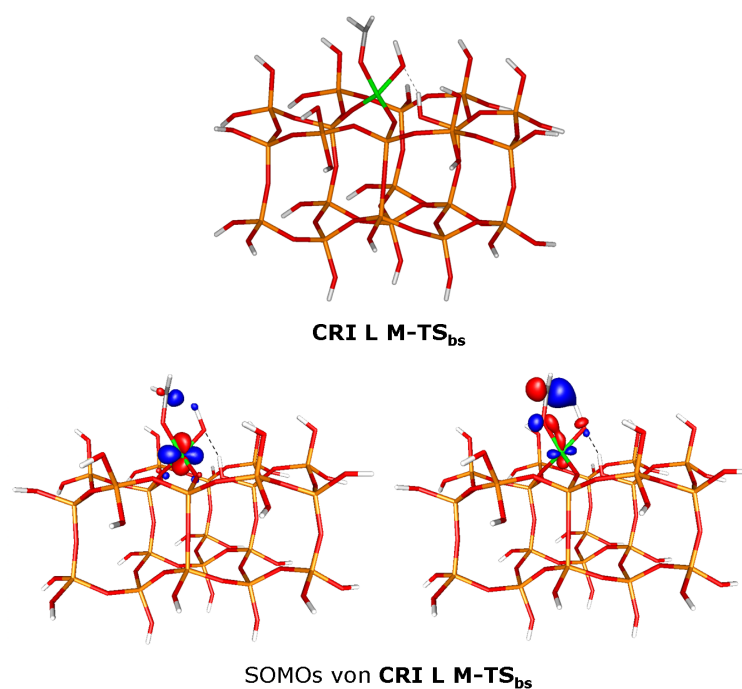


Abbildung 6.9: Darstellung des Übergangszustands **CRI L M-TS** des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes und seiner SOMOs.

try-Zustand und hat somit teilweise Multireferenz-Charakter. Auch die Darstellung der SOMOs zeigt eine über mehrere Atome verteilte Elektronendichte (siehe Abbildung 6.9). Das eine Elektron ist hauptsächlich am Vanadiumatom zentriert mit Anteilen am Kohlenstoffatom, während das zweite Elektron sich hauptsächlich zwischen dem Kohlenstoff und dem zu übertragendem Wasserstoff befindet, wobei Anteile auch zwischen Methoxysauerstoff und dem Vanadiumatom sind. Es handelt sich um einen späten Übergangszustand, der schon stark produktähnlich ist: Die Bindung zwischen vormaligen Methoxysauerstoff und dem Vanadium ist mit 1.75 Å schon leicht verlängert, während die Bindung des gleichen Sauerstoffatoms zu dem Kohlenstoff mit 1.33 Å schon deutlich verkürzt ist. Ebenso hat das zu übertragende Wasserstoffatom nur noch einen Abstand von 1.10 Å zum

vormaligen Vanadylsauerstoff. Die intrinsische Aktivierungsbarriere liegt spinprojiziert mit 188 kJ/mol 17 kJ/mol über der intrinsischen Aktivierungsbarriere im Modell **CM1** mit 171 kJ/mol. Die scheinbare Aktivierungsbarriere ist aber wegen der unterschiedlichen Reaktionsenergien des Schritts der dissoziativen Adsorption mit 162 kJ/mol um 33 kJ/mol ungünstiger als im Modell **CM1**, in dem 129 kJ/mol gefunden werden. Der Unterschied in der Reaktionsbarriere ist durch die geringe strukturelle Flexibilität des Modells zu erklären. In dem auf den Redoxschritt dann folgenden Elementarschritt der Reaktion wird Wasser gebildet. Die Struktur **CRI L M-5** weist ein schwach an das Vanadium gebundenes Wassermolekül auf, das zwei Wasserstoffbrückenbindungen zu benachbarten Hydroxylgruppen gebildet hat. Die Bindungslänge zwischen dem Vanadiumatom und dem Sauerstoffatom des Wassers, also dem vormaligen Vanadylsauerstoff, beträgt 2.3 Å. Diese Reaktion ist mit -8 bzw. -10 kJ/mol exotherm. Bei der Clusterstudie wird eine Reaktionsenergie von elf kJ/mol gefunden. Im Clustermodell kann das Wasser keine Wasserstoffbrücken zu umgebenden Hydroxylgruppen ausbilden, weil diese nicht vorhanden sind. Die Desorption von Formaldehyd führt schließlich zu **CRI L M-6**. Diese Reaktion ist mit 55 kJ/mol endotherm. Für die Clusterrechnung werden für diese Reaktion 43 kJ/mol gefunden. Insgesamt hat die Reaktion bei der Einbettungsrechnung eine Wärmetönung von 54 kJ/mol, bei **CM1** sind es 66 kJ/mol.

Für die Einbettung wurde auch versucht, die Dispersion zu berücksichtigen, allerdings zeigte sich, dass diese nach dem bisher verwendeten Schema zu einer unphysikalischen Anhebung der Reaktionsenergien um +9 bis +23 kJ/mol führt. Es zeigte sich also, dass bei der Methanolreaktion eine komplexere Methode benutzt werden müsste.

6.3.4 Die Reaktion des Clusteranions CM3 mit Methanol

Die Veröffentlichung einer Untersuchung zur Reaktion von $V(O)_2(\eta_2-O_2)^-$ und Methanol mittels Massenspektroskopie und DFT-Rechnungen durch Waters et al. [140] war Anlass anhand des kleinen Anionenclusters, die unterschiedlichen möglichen Übergangszustände im Redoxschritt der Reaktion eines ungeträgerten Modellsystems zu betrachten. Weil der Support im Übergangszustand bei der Oxidation von Methanol an den geträgerten Modellclustern nicht beteiligt ist, ist es interessant zu untersuchen, wie ähnlich die Ergebnisse der Situation bei Trägerkatalysatoren sind. Außerdem erlaubt der Cluster einen Vergleich zwischen Vanadylsauerstoff und einer am Vanadium gebundenen Peroxogruppe.

Für die Untersuchung der Reaktivität von Gasphasenanionen wurde das Anion **CM3** mit der Zusammensetzung $V(\eta_2-O_2)(O)_2^-$ benutzt. Das Vanadiumatom in der Oxidationsstufe V ist in diesem Modell tetraedrisch von zwei Vanadylsauerstoffatomen und einer η_2 -gebundenen Peroxogruppe umgeben (siehe Abb. 6.10).

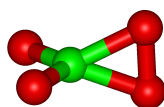


Abbildung 6.10: Das Clusteranionenmodell **CM3**.

In der veröffentlichten Arbeit wurden die Intermediate nach der Adsorption von Methanol (**CM3 M-1 a**) und nach der Oxidation und Desorption von Formaldehyd (**CM3 M-2**) durch Massenspektrometrie identifiziert. Beide Intermediate sind in Abbildung 6.11 gezeigt. Im Intermediat **CM3 M-1 a** ist die Adsorption der Methoxygruppe an das Vanadiumatom erfolgt, während das Proton auf ein terminal gebundenen Sauerstoff übertragen wurde.

Bezüglich der Übertragung des zweiten Wasserstoffs im Redoxschritt gehen Waters und Mitarbeiter in ihrer Arbeit davon aus, dass der Wasserstoff auf einen peroxo-gebundenen Sauerstoff übertragen wird, prinzipiell ist aber auch eine Übertragung auf den Vanadylsauerstoff möglich. Aus einer alternative Konformation von **CM3 M-1 a**, genannt **CM3 M-1 b** (siehe Abb. 6.11), wäre dies möglich. Untersucht wurde sowohl der Übergangszustand mit der Übertragung auf den peroxo-gebundenen Sauerstoff (**CM3 M-TS a**) als auch der mit der Übertragung auf den terminal gebundenen Sauerstoff (**CM3 M-TS b**). Beide Möglichkeiten sind ebenfalls in Abbildung 6.11 gezeigt.

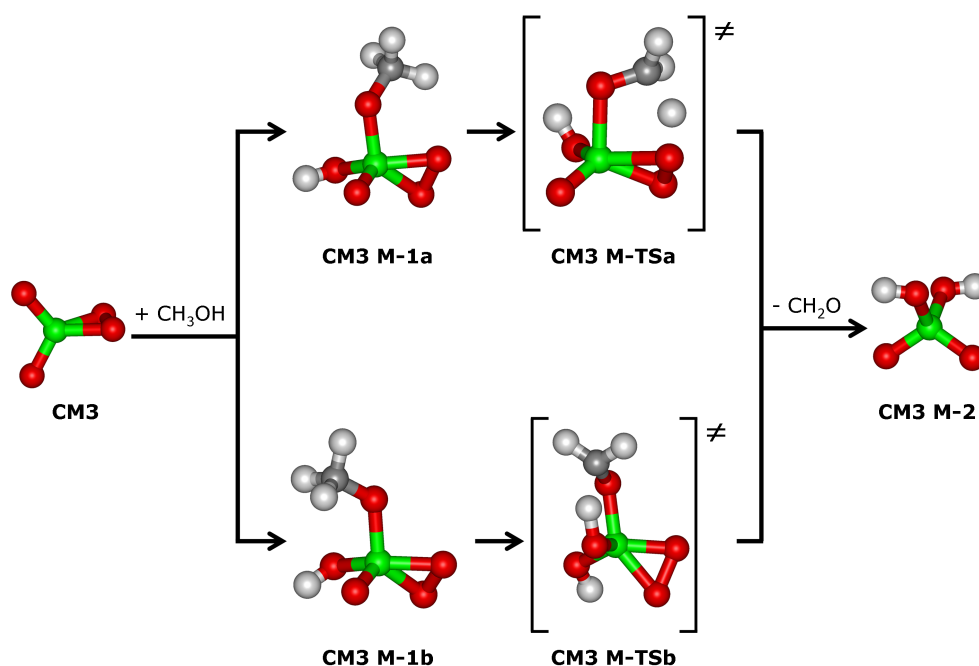


Abbildung 6.11: Reaktionsschema der Oxidation von Methanol an $V(\eta^2\text{-O}_2)(\text{O})_2^-$ (CM3).

Wie man in Tabelle 6.8 sehen kann, ist die Konformation **CM3 M-1 a** um acht kJ/mol günstiger als **CM3 M-1 b** und auch die scheinbare Aktivierungsenergie der Übertragung auf den peroxo-gebundenen Sauerstoff ist energetisch bevorzugt, allerdings nur um vier bis fünf kJ/mol. Betrachtet man aber die tatsächliche Aktivierungsenergie aus der Adsorbatstruktur, so ist die Übertragung auf den Vanadylsauerstoff mit 151 kJ/mol vier kJ/mol günstiger als die Übertragung auf den peroxo-gebundenen Sauerstoff. Die Reaktion verläuft also über **CM3 M-1 a**, das in die Konformation **CM3 M-1 b** rotiert und dann über **CM3 M-TS b** zu **CM3 M-2** unter Desorption von Formaldehyd reagiert. Beide intrinsischen Aktivierungsbarrieren sind mit der für das Clustermodell **CM1** berechneten Barriere von 154 kJ/mol vergleichbar [18]. Auch hier ist diese also unabhängig vom Modell, dessen Einfluss in der Bindung des Substrats liegt und somit die scheinbare Barriere verändert.

Die zu beiden Übergangszuständen **CM3 M-TS a** und **CM3 M-TS b** zugehörigen SOMOs sind in den Abbildungen 6.12 und 6.13 gezeigt. In beiden Fällen sind die Elektronen ähnlich verteilt. In dem einen SOMO ist das Elektron jeweils hauptsächlich am Vanadiumatom zentriert mit geringen Anteilen am Kohlenstoffatom und den Peroxosauerstoffatomen, in dem anderen SOMO ist es hauptsächlich am Kohlenstoff zentriert, mit kleineren Anteilen am Methoxysauerstoff, den

Tabelle 6.8: Reaktionsenergien und Freie Reaktionsenthalpien für die Elementarschritte und Übergangszustände der Oxidation von Methanol zu Formaldehyd an **CM3** in kJ/mol.

Reaktion	ΔE	ΔE_0	ΔG_{298}	ΔG_{530}
CM3 + CH ₃ OH \rightleftharpoons				
CM3 M-1 a	-131	-130	-89	-58
CM3 M-1 b	-122	-122	-81	-51
CM3 M-TS a _{trip}	87	71		
CM3 M-TS a _{bs}	54 (39)	40 (25)	85 (70)	120 (105)
CM3 M-TS b _{trip}	120	104		
CM3 M-TS b _{bs}	60 (44)	45 (29)	88 (72)	121 (105)
CM3 M-2 + CH ₂ O	-319	-328	-328	-340

Die kursiven Zahlen in Klammern sind die spinprojizierten Energien.

Peroxosauerstoffen und dem Sauerstoff, auf den der Wasserstoff übertragen wird. Insgesamt ist die gesamte Reaktion mit -328 kJ/mol deutlich exotherm und unterscheidet sich somit von der Reaktion des POSS-Clusters **CM1**. Hier ist die Gesamtreaktion mit 55 kJ/mol endotherm.

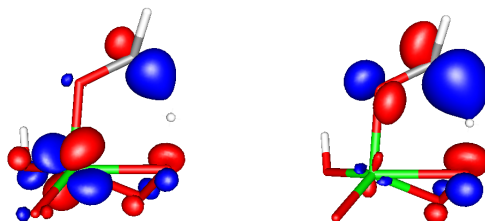


Abbildung 6.12: Darstellung der SOMOs von **CM3** M-TS **a**.

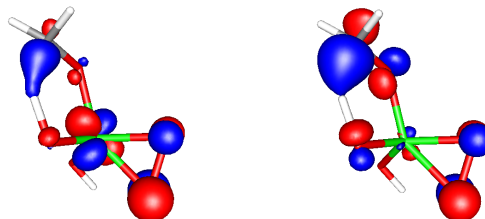


Abbildung 6.13: Darstellung der SOMOs von **CM3** M-TS **b**.

6.4 Diskussion

6.4.1 Die Rolle der gespannten SiO_2Si -Ringe für die Reaktion

Die Untersuchung der Adsorption an gespannten SiO_2Si -Ringen in **ADD** hat gezeigt, dass diese günstige Orte der Adsorption wären, wenn sie vorliegen würden. Dies ist aber bei der normalerweise gewählten Reaktionstemperatur der Oxidation von Methanol (530 K) noch nicht der Fall. Für die eigentliche Reaktion haben die gespannten Ringe generell keine Bedeutung, weil die weitere Redoxreaktion nach der dissoziativen Adsorption an den SiO_2Si -Ringen energetisch ungünstig ist. Bei Temperaturen, bei denen gespannte SiO_2Si -Ringe auf der Oberfläche vorhanden sind, werden diese zwar zunächst für die Adsorption bevorzugt, die eigentliche Reaktion erfolgt aber dennoch durch Methoxygruppen an Vanadiumzentren.

6.4.2 Die Oxidation von Methanol in den Modellen **CM2** und **CM1** im Vergleich

Die Adsorption des Methanols erfolgt durch die Bildung einer VOCH_3 -Gruppe. Dieser Befund stimmt mit experimentellen spektroskopischen Studien überein, bei denen auch VOCH_3 -Spezies nachgewiesen werden konnten [139]. Mit der Bildung der Methoxygruppe muss gleichzeitig entweder eine V-O-Si-Brücke oder eine V-O-V-Brücke gebrochen werden. Dabei entsteht die Struktur **CM2 M-2 d**, denn diese, bei der eine Wasserstoffbrücke zwischen Vanadylsauerstoff und zuvor gebildeter Silanolgruppe vorliegt, ist energetisch am günstigsten, wenn auch nur geringfügig. Die Adsorptionsenergie bei der Bildung dieses Intermediats ist um acht kJ/mol günstiger als die korrespondierende Struktur beim monomeren Clustermodells **CM1**. Auch hier liegt wieder ein kooperativer Effekt der Vanadiumzentren vor, der schon bei der ODH von Propan in Kapitel 5.3.2 diskutiert worden ist. Unabhängig davon, ob eine Brücke zum Support oder eine Brücke zum benachbarten Vanadiumatom gebrochen wird, ist die Konformation, bei der die Vanadylgruppe mit der entstandenen Hydroxylgruppe eine Wasserstoffbrücke ausbildet (**CM2 M-1 b** und **CM2 M-1 d**) gegenüber der, bei der die Methoxygruppe auf der Seite der Hydroxylgruppe liegt (**CM2 M-1 a** und **CM2 M-1 c**), bevorzugt. Der Unterschied liegt bei elf bzw. zwölf kJ/mol. Beim monomeren Modell **CM1** wird dieselbe Konformation bevorzugt, die um elf kJ/mol günstiger ist.

Im Redoxschritt erfolgt bei allen untersuchten Modellen die Abstraktion eines Me-

thylwasserstoffatoms durch ein Vanadylsauerstoff unter gleichzeitiger Bildung von Formaldehyd. Im dimeren Modell ist die Übertragung aus den energetisch ähnlichen Intermediaten **CM2 M-2 b** und **CM2 M-2 d** möglich. Dabei ist die Übertragung aus dem Intermediat **CM2 M-2 d**, das durch das Brechen der V-O-Si-Brücke bei der Adsorption von Methanol entstanden ist, um 18 kJ/mol günstiger als **CM2 M-2 b**. Folglich ist es zwar möglich, dass zunächst die Adsorption von Methanol an der V-O-V-Brücke erfolgt, die eigentlich Redoxreaktion erfolgt aber über das Intermediat, das durch Brechen der V-O-Si-Brücke entstanden ist. Diese Reaktion ist mit 62 kJ/mol zwar noch endotherm, aber um 18 kJ/mol günstiger als bei dem monomeren Modell **CM1**. Unabhängig davon, aus welchem Intermediat die Reaktion erfolgt, wird nur das Vanadium reduziert, an dem die vormalige Methoxygruppe gebunden ist. Somit wechselt die Oxidationsstufe von +5 auf +3. Die Rückbildung der V-O-Si-Brücke und die Bildung des Wassers erfolgt ganz analog **CM1**. Die Desorptionsenergie des Produkts ist um neun kJ/mol höher als bei **CM1**. Folglich ist das Formaldehyd stärker an den Cluster gebunden. Dieser Befunde ähnelt somit dem, der bei der Desorption des Propylradikals bei unterschiedlichen Beladungen mit Vanadium in Kapitel 5.3.2 gefunden wurde.

Die Gesamtreaktion ist etwas weniger endotherm als dies bei dem monomeren Modell der Fall war. Der Ablauf der Reaktion ist aber für beide Modelle identisch, denn die Adsorption durch Brechen der V-O-V-Brücke führt zu einer ungünstigeren Intermediatstruktur. Die energetischen Unterschiede der Elementarschritte erklären sich analog den Befunden, die für Modelle mit mehreren Vanadiumzentren bei der ODP diskutiert wurden.

6.4.3 Die Oxidation von Methanol in den Modellen **CM1** und **CRI L** im Vergleich

Wie auch schon bei der ODP ist der Reaktionsmechanismus der Oxidation von Methanol zu Formaldehyd für die Cluster- und die QM/MM-Modelle identisch. Es folgt also auf die molekulare Adsorption des Methanols die dissoziative Adsorption, danach die H-Abstraktion mit Übertragung des zweiten Wasserstoffatoms, anschließend die Bildung von Wasser und letztlich die Desorption des Reaktionsprodukts Formaldehyd.

Der Unterschied zwischen Gesamtreaktionsenergien und DFT-Anteilen ist viel größer als er bei der ODP war. Ausnahmen hiervon sind die Reaktionen zu **CRI L M-1**, **CRI L M-5** und **CRI L M-6**. Waren bei der ODP die Kraftfeldanteile im wesentlichen Korrekturen der DFT-Anteile, ergibt die Betrachtung der reinen

DFT-Anteile bei der Oxidation von Methanol nur noch wenig Sinn. Erst die Summe aus DFT und Kraftfeld ergibt vergleichbare Energien zwischen Cluster- und Einbettungsrechnungen. Grund hierfür ist, dass bei den Intermediaten, bei denen eine V-O-Si-Brücke gebrochen wurde, sich die Strukturen somit stark aufweiten. Da die Modelle aber relativ starr sind, wirkt sich diese mechanische Aufweitung auch auf die Umgebung aus, anders als in den Clusterrechnungen, bei denen keine starre Umgebung die Relaxation behindert. Dementsprechend sind die bei den Reaktionen zu **CRI L M-1**, **CRI L M-5** und **CRI L M-6** die Kraftfeldanteile an der Reaktionsenergie relativ klein, denn bei ihnen wurde die zuvor gebrochene V-O-Si-Brücke, die die Aufweitung der Struktur nötig machte, bereits zurückgebildet. Es handelt sich also um einen rein mechanischen Effekt. Bei Rechnungen, bei denen solche mechanischen Effekte auftreten, sollten stets Benchmarkrechnungen wie in diesem Fall die POSS-Clusterrechnungen durchgeführt werden, um zu zeigen, dass gewählte Cluster und Kraftfelder das zu untersuchende Problem angemessen beschreiben können.

Obwohl der Kraftfeldanteil an der Reaktionsenergie der molekularen Adsorption von Methanol an die Oberfläche wie beschrieben nur sehr gering ist, unterscheidet sich die Reaktionsenergien von Cluster- und Einbettungsrechnung für dieses Intermediat dennoch besonders stark. Dieser Effekt ergibt sich aus dem Vorhandensein der umgebenden Hydroxylgruppen, mit denen Methanol zwei Wasserstoffbrücken ausbildet. Da im Clustermodell **CM1** keine Hydroxylgruppen vorhanden sind, entfällt dort dieser Effekt. Anzumerken ist allerdings, dass der hohe Bedeckungsgrad der Cristobalit-Slabmodelle mit Oberflächenhydroxylgruppen sicherlich einen Extremfall darstellt, der sich auf einer realistischen Oberfläche bei Reaktionsbedingungen wahrscheinlich so nicht finden lassen wird.

Ein weiterer interessanter Punkt ist, dass im Gegensatz zu den Berechnungen zur ODP die Wahl des Modellsystems und damit der lokalen Struktur in der Umgebung des aktiven Zentrums bei der Oxidation von Methanol zu Formaldehyd eine entscheidende Bedeutung hat. Dieser Einfluss ergibt sich aus dem zweiten Reaktionsschritt, der dissoziativen Adsorption an eine V-O-Si-Bindung. Dieser Effekt ist im QM/MM-Modell **CRI L** besonders ausgeprägt. Die möglichen Adsorptionsstrukturen variieren in ihren Energien in einem Bereich von 52 kJ/mol. Bei der Betrachtung der Gesamtreaktion zeigte sich, dass die zunächst günstigste Struktur der Adsorption, **CRI L M-2 e**, nur eine Zwischenstufe ist. Durch eine Übertragung des Protons ergibt sich die Struktur **CRI L M-2 b**. Die Reaktionsenergien in diesem Schritt sind in keinem Fall so hoch, wie das bei **CM1** der Fall war. Bei Betrachtung der Struktur **CM1 M-2 b**, ist zu erkennen, dass diese im Vergleich

zu **CRI L** stark relaxiert ist. Eine so große Relaxation ist in dem QM/MM-Modell nicht möglich und somit ist auch die dissoziative Adsorption energetisch nicht ganz so günstig. Der Übergangszustand **CRI L M-TS** ist höher als bei **CM1**, allerdings unterscheidet sich die intrinsische Reaktionsbarriere mit 17 kJ/mol nicht so sehr vom Clusterergebnis wie das bei der ODP der Fall war. Der Unterschied bei den scheinbaren Barriere ist durch die unterschiedlichen Adsorptionsenergien mit 33 kJ/mol größer.

Die Reaktionsenergie des Redoxschritts, die zu **CRI L M-4** führt, beträgt nur 33 kJ/mol, also deutlich weniger als bei **CM1** oder **CM2**. Grund hierfür ist, dass die zuvor gebrochene V-O-Si-Brücke sofort zurückgebildet wurde. Die Bildung von Wasser ist wie zuvor bereits die Adsorption von Methanol energetisch deutlich günstiger als im Clustermodell **CM1**, weil die Wasserstoffatome des gebildeten Wassers mit zwei umliegenden Sauerstoffatomen Wasserstoffbrücken bilden.

Die Berücksichtigung der Umgebung wirkt sich also auf zweierlei Art auf die Energien und Strukturen der Intermediate aus: Zum Einen existieren in dem QM/MM-Modell mit den umgebenden Hydroxylgruppen Möglichkeiten für Wechselwirkungen, die in den Clustern nicht möglich sind. Zum Anderen erlaubt die Einbettung keine so starken Relaxationen wie im Clustermodell. Der Reaktionsmechanismus der Oxidation von Methanol über den Bruch einer V-O-Si-Brücke wiederum bedingt einen Einfluss der lokalen Struktur in der Nähe des Reaktionszentrums auf die Reaktion.

6.4.4 Die Oxidation von Methanol am Clusteranion CM3

Im Fall des nackten Clusteranions **CM3** erfolgt die Übertragung des ersten Wasserstoffatoms auf einen Vanadylsauerstoff. Das entstandene Intermediat konnte massenspektroskopisch nachgewiesen werden [140]. Die Adsorptionsenergie ist beim Anion mit -130 kJ/mol um 80 kJ/mol günstiger als bei **CM1**. Das zweite Wasserstoffatom wird im Redoxschritt bevorzugt auf den verbliebenen Vanadylsauerstoff anstelle der Peroxogruppe übertragen. Die intrinsischen Aktivierungsbarrieren bei den Möglichkeiten unterscheiden sich wenig und liegen bei etwa 150 kJ/mol und sind somit sehr ähnlich der Energie, die für die Übertragung des zweiten Wasserstoffatoms im Modell **CM1** gefunden werden. In diesem Fall wurde eine Aktivierungsbarriere von 154 kJ/mol berechnet. Die Ähnlichkeit bestätigt die Vermutung, dass für die intrinsische Aktivierungsbarriere im Redoxschritt die Umgebung und der Support keine herausragende Rolle spielen. Die scheinbare Aktivierungsenergie wird aber sehr wohl beeinflusst, wie mit diesem Beispiel gezeigt werden konnte.

Die Gesamtreaktionsenergie der partiellen Oxidation an **CM3** ist deutlich exotherm und unterscheidet sich somit von den Ergebnissen an den Modellen für die Festkörperreaktion. Trotz der diskutierten energetischen Unterschiedes folgt die Reaktion aber einem universellen Mechanismus zur C-H-Bindungsaktivierung an Übergangsmetalloxiden [145]: Erst erfolgt die Adsorption des Substrats, bevor die C-H-Bindung aktiviert wird.

6.5 Schlussfolgerungen

Die partielle Oxidation von Methanol zu Formaldehyd wurde an mehreren Modellen untersucht, um die bisher bekannten Erkenntnisse aus der Literatur zu verallgemeinern. In allen Modellen wurde der gleiche Reaktionsmechanismus gefunden: Auf die Adsorption des Methanols unter Brechen einer V-O-Si-Bindung zu VOCH_3 und SiOH folgt der geschwindigkeitsbestimmende Redoxschritt. Nach der Reoordination der Silanolgruppe am Vanadiumatom erfolgt die Bildung von Wasser, bevor Formaldehyd desorbiert. Sind auf der Oberfläche SiO_2Si -Ringe vorhanden, so können diese Methanol als Methoxygruppen adsorbieren. Diese Spezies sind aber auch bei SiO_2Si -Ringen, die nahe einem Vanadiumatom liegen, nicht reaktiv für die Redoxreaktion. Der Einfluss von zwei benachbarten Vanadiumzentren ändert den Reaktionsablauf nicht, aber durch das zweite Vanadium sinkt die Energie der einzelnen Elementarschritte um einige kJ/mol und das Formaldehyd ist stärker gebunden. Die Adsorption ist stark von der Umgebung abhängig. Die intrinsische Aktivierungsbarriere des Redoxschrittes ist nahezu unabhängig vom gewählten Modell, die scheinbare Aktivierungsenergie variiert aber durch die Abhängigkeit der Adsorptionsenergie vom Support. Die Einbettung wirkt sich hauptsächlich dadurch aus, dass durch Gruppen wie den auf der Oberfläche des Cristobalit-Slabmodells vorhandenen Hydroxylgruppen Wasserstoffbrücken ausgebildet werden, die die Intermediate stabilisieren können. Ferner bedingt die Einbettung, dass eine starke Relaxation des Modells, wie sie bei der Oxidation von Methanol im Clustermodell gefunden wurde, nur eingeschränkt möglich ist, was einzelne Intermediate wiederum weniger stabil werden lässt als ihre Entsprechungen bei den Clusterrechnungen.

Kapitel 7

Schlussbemerkungen

In dieser Arbeit wurden DFT- und QM/MM-Einbettungsrechnungen zur Untersuchung der Strukturen von Modellen für Vanadiumoxidkatalysatoren auf Siliziumdioxid, ihrer Schwingungen und zur Reaktivität dieser Strukturen bei ausgesuchten Oxidationsreaktionen, nämlich der Oxidativen Dehydrierung von n-Propan zu n-Propen und der partiellen Oxidation von Methanol zu Formaldehyd, benutzt.

QM/MM-Einbettungsrechnungen im Rahmen der QM-POT-Methode wurden erstmals für diese Systeme durchgeführt. Sie bestätigen die Ergebnisse aus den reinen DFT-Rechnungen, erweitern die Betrachtung aber um Effekte durch Relaxation, Interaktion mit der Umgebung und die approximative Berücksichtigung der Dispersion. Die Betrachtung der Schwingungseigenschaften zeigte, dass die Lage der Schwingungen, insbesondere der Vanadylstreckschwingung, durch oben genannte Effekte wenig beeinflusst wird. Die Einbettung wirkt sich hauptsächlich auf die Kopplungen der Schwingungen aus. Bei Betrachtung aller untersuchter Modelle deuten die Übereinstimmung mit experimentellen Spektren und die Stabilitätsuntersuchungen auf eine pyramidale Struktur des Vanadiumzentrums hin.

Die Effekte der Einbettung ändern die Reaktionsmechanismen der untersuchten Reaktionen im Vergleich zu den Clusterrechnungen nicht, aber sie können je nach Art der Reaktion einen ausgeprägten Einfluss auf die Reaktionsenergien und Aktivierungsenergien und somit auch auf die Reaktionskinetik haben. Bei der ODP war der Einfluss der Einbettung weniger ausgeprägt als bei der Oxidation von Methanol. Dieser Befund erklärt sich dadurch, dass die ODP in den kinetisch relevanten Schritten am Vanadylsauerstoff stattfindet, während bei der Methanoloxidation sowohl Vanadylsauerstoff (beim Redoxschritt) als auch Brückensauerstoffatome (bei der Adsorption) beteiligt sind. Dennoch wurde für beide untersuchten Reaktionen ein Einfluss der Umgebung auf den Übergangszustand des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes gefunden: Bei der ODP verhindert die hydroxylreiche Oberfläche

eine günstige Bindungssituation des Propylradikals wie sie im Clustermodell möglich ist. Dementsprechend steigt die Aktivierungsenergie. Bei der Oxidation von Methanol wird ebenso ein Einfluss der Umgebung auf die Aktivierungsenergie beobachtet, allerdings hauptsächlich auf die scheinbare Aktivierungsenergie, denn die Adsorptionsenergie ist wie beschrieben stark modellabhängig, während die intrinsische Barriere nur geringe Modellabhängigkeit zeigt. Für beide Reaktionen wurde ein Einfluss der Aggregation der Vanadiumzentren gefunden.

In der praktischen Implementation zeigte sich, dass die eingebetteten Cluster groß sein müssen, um Artefakte zwischen Kraftfeldteil der Umgebung und dem Cluster zu vermeiden. Dies begrenzt die Anwendung der Methode, insbesondere wenn Frequenzrechnungen oder die Optimierung von Übergangszuständen gefordert sind. Ein weiterer Nachteil ist, dass die Berücksichtigung der Dispersion sehr approximativ erfolgt ist. Dieses Problem zeigte sich insbesondere bei der Untersuchung der Oxidation von Methanol und führte zu unphysikalischen Effekten wie der Verringerung der Adsorptionsenergien. Um die angesprochenen Probleme zu beheben, bieten sich verschiedene Methoden an: Um die Dispersion genauer zu berücksichtigen, könnte beispielsweise der Ansatz von Grimme et al. angewendet werden, bei der zu den DFT-Energien ein Dispersionsanteil addiert wird, der durch Additive-Parameter aus MP2-Rechnungen bestimmt wurde [90, 146]. Da für die Einbettungsrechnungen sowieso sehr große Cluster benötigt werden, wäre prinzipiell auch die Durchführung von pbc-DFT-Rechnungen möglich. Allerdings haben die Studien dieser Arbeit auch gezeigt, dass für eine gute Beschreibung von Strukturen, Schwingungen und Reaktivitäten Hybridfunktionale benötigt werden. Der Rechenaufwand bei periodischen DFT-Rechnungen mit Hybridfunctionalen ist aber nach wie vor sehr hoch und limitiert somit solche Untersuchungen.

Insgesamt haben die Einbettungsrechnungen neue und vertiefende Einblicke in die Natur der betrachteten Katalysatorsysteme ergeben, sie haben aber auch gezeigt, dass die DFT-Rechnungen mit Silsesquioxanclustern geeignete Modelle für Vanadiumoxidkatalysatoren auf Siliziumdioxid sind.

Zukünftige Anstrengungen sollten darauf ausgerichtet sein, die Spannbreite der Systeme zu erweitern. Dies könnte entweder durch die Untersuchung alternativer Trägermaterialien wie TiO_2 , Ce_2O_3 oder Al_2O_3 oder anderer Katalysatoroxide wie etwa Molybdänoxid erfolgen. Bezüglich des Trägermaterials SiO_2 sind mit den Gasphasenclustern auf der einen Seite und insbesondere dem Cristobalitmodell auf der anderen Seite die extremen Situationen auf der Oberfläche simuliert worden: Während die Gasphasencluster flexibel sind und ohne Einschränkung relaxieren können, ist die Cristobalitoberfläche starr und Relaxation ist nur begrenzt

möglich. Auch bezüglich der Hydroxylgruppenbedeckung ist die Cristobalitoberfläche ein Extremfall. Da die Untersuchungen dieser Arbeit die Wichtigkeit der Umgebung des reaktiven Zentrums, insbesondere bei den geschwindigkeitsbestimmenden Schritten, gezeigt haben, wäre es nun sinnvoll ein Modell für amorphe Siliziumdioxidoberflächen zu finden, dass zwischen den beschriebenen Extremen liegt. Mögliche Kandidaten könnten etwa aus dem Modell von amorphen SiO_2 -Oberflächenmodell von Garofalini [147, 148] abgeleitet werden, so wie dies Tielens et al. kürzlich taten, um ein Slabmodell zu generieren [149].

Literaturverzeichnis

- [1] FALBE, J. (Hrsg.) ; REGITZ, M. (Hrsg.): *Römpf Chemie Lexikon, Band 5*. 9. Auflage. Stuttgart : Georg Thieme Verlag, 1993. – 3634–3635 S.
- [2] CAVANI, F. ; BALLARINI, N. ; CERICOLA, A.: Oxidative dehydrogenation of ethane and propane: How far from commercial implentation? In: *Catal. Today* 127 (2007), S. 113–131
- [3] WIBERG, N.: *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*. 101. Auflage. Berlin, New York : Walter de Gruyter, 1995
- [4] HUTCHINGS, G.J. ; SCURELL, M.S.: Designing oxidation catalysts - Are we getting better? In: *Cattech* 7 (2003), S. 90–103
- [5] WECKHUYSEN, B.M. ; KELLER, D.E.: Chemistry, spectroscopy and the role of supported vanadium oxides in heterogeneous catalysis. In: *Catal. Today* 78 (2003), S. 25–46
- [6] LIBUDA, J. ; SCHAUERMANN, S. ; LAURIN, M. ; SCHALOW, T. ; FREUND, H.-J.: Model Studies in Heterogeneous Catalysis. From Structure to Kinetics. In: *Monatsh. Chem.* 136 (2005), S. 59–75
- [7] HOHENBERG, P. ; KOHN, W.: Inhomogenous Electron Gas. In: *Phys. Rev.* 136 (1964), S. B864–B871
- [8] KOHN, W. ; SHAM, L.J.: Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. In: *Phys. Rev.* 140 (1965), S. A1133–A1138
- [9] KOHN, W. ; BECKE, A.D. ; PARR, R.G.: Density Fuctional Theory of Electronic Streuture. In: *J. Phys. Chem.* 100 (1996), S. 12974–12980
- [10] PARR, R.G. ; YANG, W.: *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*. First Edition. New York : Oxford University Press, Inc., 1989
- [11] KOCH, W. ; HOLTHAUSEN, M.: *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*. 1. Auflage. Weinheim : Wiley-VCH, 2000

- [12] LEGRAND, A.P. (Hrsg.): *The surface properties of silicas*. 1st. New York : John Wiley and Sons Ltd, 1998
- [13] OHDE, C. ; BRANDT, M. ; LIMBERG, C. ; DÖBLER, J. ; SAUER, J. ; ZIEMER, B.: V_2O_5/SiO_2 surface inspired silsesquioxane-derived oxovanadium complexes and their properties. In: *Dalton Trans.* 5 (2008), S. 326–331
- [14] HOPPE, E. ; LIMBERG, C. ; ZIEMER, B.: Mono- and Dinuclear Oxovanadium(V)calixarene complexes and their activity as oxidation catalysts. In: *Inorg. Chem.* 45 (2006), S. 8308–8317
- [15] HOPPE, E. ; LIMBERG, C. ; ZIEMER, B. ; MÜGGE, C.: Vanadium calixarene complexes as molecular models for supported vanadia. In: *J. Mol. Catal. A* 251 (2006), S. 34–40
- [16] HOPPE, E.: *Oxovanadiumcalixaren-Komplexe als Molekülmodelle für katalytisch aktive Oberflächenspezies und als homogene Oxidationskatalysatoren*, Humboldt-Universität Berlin, Diss., 2007
- [17] PRITZSCHE, M.: *Diplomarbeit - DFT-Berechnungen zum Mechanismus der Methanol-Oxidation an Modellen für V_2O_5 -Trägerkatalysatoren*. 2003
- [18] DÖBLER, J. ; PRITZSCHE, M. ; SAUER, J.: Oxidation of Methanol to Formaldehyde on Supported Vanadium Oxide Catalysts Compared to Gas Phase Molecules. In: *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005), S. 5234–5243
- [19] BORN, M. ; OPPENHEIMER, J.R.: Zur Quantentheorie der Molekeln. In: *Ann.Phys.* 84 (1927), S. 457–463
- [20] DICK, B.G. ; OVERHAUSER, A.W.: Theory of Dielectric Constants of Alkali Halide Crystals. In: *Phys. Rev.* 112 (1958), S. 90–103
- [21] LIN, H. ; TRUHLAR, D.G.: QM/MM: what have we learned, where are we, and where do we go from here? In: *Theor. Chem. Acc.* 117 (2007), S. 185–199
- [22] SIERKA, M. ; SAUER, J. ; YIP, S. (Hrsg.): *The Handbook of Materials Modeling, Part A. Methods*. 1st. Dordrecht : Springer, 2005. – 241–258 S.
- [23] NIEMINEN, V. ; SIERKA, M. ; MURZIN, D.Y. ; SAUER, J.: Stabilities of C3-C5 alkoxide species inside H-FER zeolite: a hybrid QM/MM study. In: *J. Catal.* 117 (2005), S. 393–404

- [24] TUMA, C. ; SAUER, J.: A hybrid MP2/planewave-DFT scheme for large chemical systems: proton jumps in zeolites. In: *Chem. Phys. Letters* 387 (2004), S. 388–394
- [25] TUMA, C. ; SAUER, J.: Treating dispersion effects in extended systems by hybrid MP2:DFT calculations - protonation of isobuten in zeolite ferrierite. In: *Phys. Chem. Chem. Phys.* 8 (2006), S. 3955–3965
- [26] NOODLEMAN, L.: Valence bond description of antiferromagnetic coupling in transition metal dimers. In: *J. Chem. Phys.* 47 (1981), S. 5737–5743
- [27] NOODLEMAN, L. ; CASE, D.A.: Density-Functional theory of spin polarization and spin coupling in iron-sulfur clusters. In: *Adv. Inorg. Chem.* 38 (1992), S. 423–470
- [28] CABALLOL, R. ; CASTELL, O. ; ILLAS, F. ; MOREIRA, I de P.R. ; MALRIEU, J.P.: Remarks on the proper Use of the Broken-Symmetry-Ansatz to magnetic Coupling. In: *J. Phys. Chem. A* 101 (1997), S. 7860–7866
- [29] EDGECOMBE, K.E. ; BECKE, A.D.: Cr₂ in density-functional theory: approximate spin projection. In: *Chem. Phys. Lett.* 244 (1995), S. 427–432
- [30] RUIZ, E. ; CANO, J. ; ALVAREZ, S. ; P., Alemany: Broken-Symmetry-Approach to calculation of Exchange Coupling Constants for Homobinuclear and Heterobinuclear Transition Metal Complexes. In: *J. Comput. Chem.* 20 (1999), S. 1391–1400
- [31] DI MATTEO, A. ; BARONE, V.: Development and Validation of Effective Computational Strategies for the Study of Metal Nitroxide Complexes. In: *J. Phys. Chem. A* 103 (1999), S. 7676–7685
- [32] ILLAS, F. ; MOREIRA, I de P.R. ; GRAAF, C. de ; BARONE, V.: Magnetic coupling in biradicals, binuclear complexes and wide-gap insulators: a survey of ab initio wave function and density functional theory approaches. In: *Theor. Chem. Acc.* 104 (2000), S. 265–272
- [33] HÜBNER, O. ; SAUER, J.: Structure and thermochemistry of Fe₂S₂^{-/0/+} gas phase clusters and their fragments. B3LYP calculations. In: *Phys. Chem. Chem. Phys.* 4 (2002), S. 5234–5243
- [34] ROZANSKA, X. ; FORTRIE, R. ; SAUER, J.: Oxidative Dehydrogenation of Propane by Monomeric Vanadium Oxide Sites on Silica Support. In: *J. Phys. Chem. C* 111 (2007), S. 6041–6050

- [35] GIJZEMANN, O.L.J. ; VAN LINGEN, J.N.J. ; VAN LENTHE, J.H. ; S.J., Tinne-
mans ; KELLER, D.E. ; WECKHUYSSEN, B.M.: A new model for the molecular
structure of supported vanadium oxide catalysts. In: *Chem. Phys. Lett.* 397
(2004), S. 277–281
- [36] KELLER, D.E. ; DE GROOT, F.M.F ; KONINGSBERGER, D.C. ; WECKHUYS-
SEN, B.M.: VO_4 Upside Down: A New Molecular Structure for Supported
 VO_4 Catalysts. In: *J. Phys. Chem. B* 109 (2005), S. 10223–10233
- [37] VAN LINGEN, J.N.J. ; GIJZEMAN, O.L.J. ; WECKHUYSSEN, B.M. ; VAN LEN-
THE, J.H.: On the umbrella model for supported vanadium oxide catalysts.
In: *J. Catal.* 239 (2006), S. 34–41
- [38] LINGEN, J.N.J. van ; GIJZEMANN, O.L.J. ; HAVENITH, R.W.A. ; VAN LEN-
THE, J.H.: Determining the Structure of Silica-Supported Monomeric Vana-
dium Oxide Catalysts Based on Synthesis Method and Spectral Data from
Theoretical Calculations. In: *J. Phys. Chem. C* 111 (2007), S. 7071–7077
- [39] BANEY, R.H. ; ITOH, M. ; SAKAKIBARA, A. ; SUZUKI, T.: Silsesquioxanes.
In: *Chem. Rev.* 95 (1995), S. 1409–1430
- [40] HILL, J.R. ; SAUER, J.: Molecular Mechanics Potential for Silica and Zeolite
Catalysts Based on ab Initio Calculations. 1. Dense and Microporous Silica.
In: *J. Phys. Chem.* 98 (1994), S. 1238–1244
- [41] SAUER, J. ; HILL, J.R.: The acidity of surface silanol groups. A theoretical
estimate based on ab initio calculations on a model surface. In: *Chem. Phys.*
Lett. 218 (1994), S. 333–337
- [42] EARLEY, C.W.: A Quantum Mechanical Investigation of Silsesquioxane Ca-
ges. In: *J. Phys. Chem.* 98 (1994), S. 8693–8698
- [43] KHALIULLIN, R.Z. ; BELL, A.T.: A Density Functional Theory Study of the
Oxidation of Methanol to Formaldehyde over Vanadia Supported on Silica,
Titania, and Zirconia. In: *J. Phys. Chem. B* 106 (2002), S. 7832–7838
- [44] MURUGAVEL, R. ; VOIGT, A. ; WALAWALKAR, M.G. ; ROESKY, H.W.:
Hetero- and Metallasiloxanes Derived from Silanediols, Disilanol, Silane-
triols, and Trisilanol. In: *Chem. Rev.* 96 (1996), S. 2205–2236
- [45] CHUANG, I-S. ; MACIEL, G.E.: A Detailed Model of Local Structure and
Silanol Hydrogen Bonding of Silica Gel Surfaces. In: *J. Phys. Chem. B* 101
(1997), S. 3052–3064

- [46] CIVALLERI, B. ; CASASSA, S. ; GARRONE, E. ; PISANI, C. ; UGLIENGO, P.: Quantum Mechanical ab Initio Characterization of a Simple Periodic Model of the Silica Surface. In: *J. Phys. Chem. B* 103 (1999), S. 2165–2171
- [47] WEISSENRIEDER, J. ; KAYA, S. ; LU, J.L. ; GAO, H.J. ; SHAIKHUTDINOV, S. ; FREUND, H.J. ; SIERKA, M. ; T.K., Todorova ; SAUER, J.: Atomic Structure of a Thin Silica Film on a Mo(112) Substrate: A Two-Dimensional Network of SiO_4 -Tetrahedra. In: *Phys. Rev. Lett.* 95 (2005), S. 076103
- [48] DÖBLER, J. ; PRITZSCHE, M. ; SAUER, J.: Vibrations of silica supported vanadia: A comparison of cluster and embedded cluster calculations. (in Vorbereitung)
- [49] ZHURAVLEV, L.T.: The surface chemistry of amorphous silica. Zhuravlev model. In: *Coll. Surf. A* 173 (2000), S. 1–38
- [50] GROPPA, E. ; LAMBERTI, C. ; BORDIGA, S. ; SPOTO, G. ; ZECCHINA, A.: The Structure of Active Centers and the Ethylene Polymerization Mechanism on the Cr/SiO₂ Catalyst: A Frontier for the Characterization Methods. In: *Chem. Rev.* 105 (2005), S. 115–183
- [51] ZHAO, D. ; ; FENG, J. ; HUO, Q. ; MELOSH, N. ; FREDRICKSON, G.H. ; CHMELKA, B.F. ; STUCKY, G.D.: Triblock Copolymer Syntheses of Mesoporous Silica with Periodic 50 to 300 Angstrom Pores. In: *Science* 279 (1998), S. 548–552
- [52] ZHAO, D. ; HUO, Q. ; FENG, J. ; CHMELKA, B.F. ; STUCKY, G.D.: Nonionic Triblock and Star Diblock Copolymer and Oligomeric Surfactant Syntheses of Highly Ordered, Hydrothermally Stable, Mesoporous Silica Structures. In: *J. Am. Chem. Soc.* 120 (1998), S. 6024–6036
- [53] LOPEZ, H.H. ; MARTINEZ, A.: Selective photo-assisted oxidation of methane into formaldehyde on mesoporous VO_x/SBA-15 catalysts. In: *Catal. Lett.* 83 (2002), S. 37–41
- [54] LIU, Y.-M. ; CAO, Y. ; YI, N. ; FENG, W.-L. ; YAN, S.-R. ; HE, H.-Y. ; FAN, K.-N.: Vanadium oxide supported on mesoporous SBA-15 as highly selective catalysts in the oxidative dehydrogenation of propane. In: *J. Catal.* 224 (2004), S. 417–428

- [55] HESS, C. ; HOFELMEYER, J.D. ; TILLEY, T.D.: Spectroscopic Characterization of Highly Dispersed Vanadia Supported on SBA-15. In: *J. Phys. Chem. B* 108 (2004), S. 9703–9709
- [56] KELLER, D.E. ; VISSER, T. ; SOULIMANI, F. ; KONINGSBERGER, D.C. ; WECKHUYSEN, B.M.: Hydration effects on the molecular structure of silica-supported vanadium oxide catalysts: A combined IR, Raman, Uv-vis and EXAFS study. In: *Vib. Spectr.* 43 (2007), S. 140–151
- [57] GAO, X. ; BARE, S.R. ; WECKHUYSEN, B.M. ; WACHS, I.E.: In situ Spectroscopic Investigation of Molecular Structures of Highly Dispersed Vanadium Oxide on Silica under Various Conditions. In: *J. Phys. Chem. B* 102 (1998), S. 10842–10852
- [58] XIE, S. ; IGLESIA, E. ; BELL, A.T.: Effects of Hydration and Dehydration on the Structure of Silica-Supported Vanadia Species. In: *Langmuir* 16 (2000), S. 7162–7167
- [59] VENKOV, T.V. ; HESS, C. ; F.C., Jentoft: Redox Properties of Vanadium Ions in SBA-15-Supported Vanadium Oxide: An FTIR Spectroscopic Study. In: *Langmuir* 23 (2007), S. 1768–1777
- [60] AHLRICHS, R. ; BÄR, M. ; HÄSER, M. ; HORN, H. ; KÖLMEL, C.: Electronic structure calculations on workstation computers: The program system turbomole. In: *Chem. Phys. Letters* 162 (1989), S. 165–169
- [61] SCHÄFER, A. ; HUBER, C. ; R., Ahlrichs: Fully optimized contracted Gaussian basis sets of triple zeta valence quality for atoms Li to Kr. In: *J. Phys. Chem.* 100 (1994), S. 5829–5835
- [62] BECKE, A.D.: Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. In: *Phys. Rev. A* 38 (1988), S. 3098–3100
- [63] PERDEW, J.P.: Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas. In: *Phys. Rev. B* 33 (1986), S. 8822–8824
- [64] EICKHORN, K. ; TREUTLER, O. ; ÖHM, H. ; HÄSER, M. ; AHLRICHS, R.: Auxiliary basis sets to approximate Coulomb potentials. In: *Chem. Phys. Letters* 240 (1995), S. 283–289
- [65] BECKE, A.D.: Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. In: *J. Chem. Phys* 98 (1993), S. 5648–5652

- [66] LEE, C. ; YANG, W. ; PARR, R.G.: Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. In: *Phys. Rev. B* 37 (1988), S. 785–789
- [67] DEGLMANN, P. ; FURCHE, F. ; AHLRICHS, R.: An efficient implementation of second analytical derivatives for density functional methods. In: *Chem. Phys. Letters* 362 (2002), S. 511–518
- [68] DEGLMANN, P. ; FURCHE, F.: Efficient characterization of stationary points on potential energy surfaces. In: *J. Chem. Phys.* 117 (2002), S. 9535–9538
- [69] SIERKA, M. ; SAUER, J.: Finding transition structures in extended systems: A strategy based on a combined quantum mechanics-empirical valence bond approach. In: *J. Chem. Phys.* 112 (2000), S. 6983–6996
- [70] GALE, J.D.: GULP: A computer program for the symmetry-adapted simulation of solids. In: *J. Chem. Soc., Faraday Trans* 93 (1997), S. 629–638
- [71] SCOTT, A.P. ; RADOM, L.: Harmonic Vibrational Frequencies: An Evaluation of Hartree-Fock, Møller-Plesset, Quadratic Configuration Interaction, Density Functional Theory, and Semiempirical Scale Factors. In: *J. Phys. Chem.* 100 (1996), S. 16502–16513
- [72] ASMIS, K.R. ; MEIJER, G. ; BRÜMMER, M. ; KAPOSTA, C. ; SANTAMBROGIA, G. ; WÖSTE, L. ; SAUER, J.: Gas phase infrared spectroscopy of mono and divanadium oxide cluster cations. In: *J. Chem. Phys.* 120 (2004), S. 6461–6470
- [73] DÖBLER, J. ; SAUER, J.: *Unveröffentlichte Ergebnisse zu dem Vibrationsspektrum von V_2O_5 .*
- [74] MARCOLLI, C. ; LAINÉ, P. ; BÜHLER, R. ; CALZAFERRI, G. ; TOMKINSON, J.: Vibrations of $H_8Si_8O_{12}$, of $D_8Si_8O_{12}$ and of $H_{10}Si_{10}O_{15}$ As Determined by INS, IR and Raman Experiments. In: *J. Phys. Chem. B* 101 (1997), S. 1171–1179
- [75] ZIDAN, M.D. ; ALLAF, A.W.: The gas-phase on-line production of vanadium oxytrihalides, VOX_3 and their identification by infrared spectroscopy. In: *Spectrochimica Acta Part A* 56 (2000), S. 2693–2698
- [76] BEATTIE, I.R. ; OGDEN, J.S. ; PRICE, D.D.: The Characterization of molecular vanadium oxide (V_4O_{10}), an analog of phosphorous oxide (P_4O_{10}). In: *Inorg. Chem.* 17 (1978), S. 3296–3297

- [77] ASMIS, K.R. ; SANTAMBROGIO, M. G. B. G. Brümmer ; SAUER, J.: Polyhedral Vanadium Oxide Cages: Infrared Spectra of Cluster Anions and Size-Induced d Electron Localization. In: *Angew. Chem. Int. Ed.* 44 (2005), S. 3122–3125
- [78] SIERKA, M. ; SAUER, J.: Structure and reactivity of silica and zeolite catalysts by a combined quantum mechanics-shell-model potential approach based on DFT. In: *Faraday Discuss.* 106 (1997), S. 41–62
- [79] BARAM, P.S. ; PARKER, S.C.: Atomistic Simulation of hydroxide ions in inorganic solids. In: *Phil. Mag. B* 73 (1996), S. 49–58
- [80] BRÄNDLE, M.: *Unveröffentlicher Parametersatz für V_2O_5 -bulk-Kristalle.*
- [81] GALE, J.D.: Empirical potential derivation for ionic materials. In: *Phil. Mag. B* 73 (1996), S. 3–19
- [82] TAKENAKA, S. ; TANAKA, T. ; YAMAZAKI, T. ; FUNABIKI, T. ; YOSHIDA, S.: Structure of Active Species in Alkali-Modified Silica-Supported Vanadium Oxide. In: *J. Phys. Chem. B* 101 (1997), S. 9035–9040
- [83] BURCHAM, L.J. ; DEO, G. ; GAO, X. ; WACHS, I.E.: In situ IR, Raman and UV-Vis DRS spectroscopy of supported vanadium oxide catalysts during methanol oxidation. In: *Top. Catal.* 11-12 (2000), S. 85–100
- [84] MAGG, N. ; IMMARAPORN, B. ; GIORGI, J.B. ; SCHROEDER, T. ; BÄUMER, M. ; DÖBLER, J. ; WU, Z. ; KONDRATENKO, E. ; CHERIAN, M. ; BAERNS, M. ; AL. et: Vibrational spectra of alumina and silica-supported vanadia revisited: An experimental and theoretical model catalyst study. In: *J. Catal.* 226 (2004), S. 88–100
- [85] HESS, C.: Direct correlation of the dispersion and structure in vanadium oxide supported on silica SBA-15. In: *J. Catal.* 248 (2007), S. 120–123
- [86] DÖBLER, J. ; SAUER, J.: Vibrations of $O=VF_3$: A comparison of the performance of DFT, coupled cluster and multi-reference methods. (in preparation)
- [87] SAUNDERS, V.R. ; DOVESI, R. ; ROETTI, C. ; ORLANDO, R. ; ZICOVICH-WILSON, C.M. ; HARRISON, N.M. ; DOLL, K. ; CIVALLERI, B. ; BUSH, I. ; D'ARCO, Ph. ; LLUNEL, M.: *CRYSTAL2003 User's Manual.* Torino : University of Torino, 2003

- [88] SHIGEISHI, R.A. ; KING, D.A.: Chemisorption of Carbon Monoxide on Platinum 111: Reflection-Adsorption Infrared Spectroscopy. In: *Surf. Sci.* 58 (1976), S. 379–396
- [89] SEVERSON, M.W. ; STUHLMANN, C. ; VILLEGAS, I. ; WEAVER, M.J.: Dipole-dipole coupling effects upon infrared spectroscopy of compressed electrochemical adlayers: Application to the Pt(111)/CO system. In: *J. Chem. Phys.* 103 (1995), S. 9832–9843
- [90] GRIMME, S.: Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction. In: *J. Comput. Chem.* 27 (2006), S. 1787–1799
- [91] MAGG, N. ; IMMARAPORN, B. ; GIORGI, J.B. ; SCHROEDER, T. ; BÄUMER, M. ; DÖBLER, J. ; WU, Z. ; KONDRATENKO, E. ; CHERIAN, M. ; BAERNS, M. ; STAIR, P.C. ; SAUER, J. ; FREUND, H.-J.: Vibrational Spectra of alumina- and silica-supported vanadia revisited: An experimental and theoretical model catalyst study. In: *J. Catal.* 226 (2004), S. 88–100
- [92] MOISII, C. ; CURRAN, M.D. ; VAN DE BURGT, L.J. ; STIEGMAN, A.E.: Raman Spectroscopy of discrete silica supported vanadium oxide: assignment of fundamental stretching modes. In: *J. Mater. Chem.* 15 (2005), S. 3519–3524
- [93] DÖBLER, J. ; PRITZSCHE, M. ; SAUER, J.: Comparing Cluster Models for Vanadia Catalysts supported on Silica: The Pyramidal Model and the Umbrella Model. (in Vorbereitung)
- [94] NGUYEN, L.D. ; LORIDANT, S. ; LAUNAY, H. ; PIGAMO, A. ; DUBOIS, J.L. ; MILLET, J.M.M.: Study of new catalysts based on vanadium oxide supported on mesoporous silica for the partial oxidation of methane to formaldehyde: Catalytic properties and reaction mechanism. In: *J. Catal.* 237 (2006), S. 38–48
- [95] QUIAN, G.X. ; MARTIN, R.M. ; CHADI, D.J.: First-principles study of the atomic reconstructions and energies of Ga- and As-stabilized GaAs(100) surfaces. In: *Phys. Rev. B* 38 (1988), S. 7649–7663
- [96] NORTHROP, J.E.: Energetics of GaAs island formation on Si(100). In: *Phys. Rev. Letters* 62 (1989), S. 2487–2490

- [97] REUTER, K. ; SCHEFFLER, M.: First-Principles Atomistic Thermodynamics for Oxidation Catalysis: Surface Phase Diagrams and Catalytically Interesting Regions. In: *Phys. Rev. Letters* 90 (2003), S. 046103
- [98] GANGDUGLIA-PIROVANO, M.V. ; SAUER, J.: Stability of reduced V_2O_5 (001) surfaces. In: *Phys. Rev. B* 70 (2004), S. 045422
- [99] GANGDUGLIA-PIROVANO, M.V. ; SAUER, J.: Reduction of the (001) Surface of γ - V_2O_5 Compared to α - V_2O_5 . In: *J. Phys. Chem. B* 109 (2005), S. 374–380
- [100] TODOROVA, T.K. ; GANGDUGLIA-PIROVANO, M.V. ; SAUER, J.: Vanadium Oxides on ALuminium Supports. 1. Surface Termination and Reducibility of Vanadia Films on α - Al_2O_3 (0001). In: *J. Phys. Chem. B* 109 (2005), S. 23523–23531
- [101] BRAZDOVA, V. ; GANGDUGLIA-PIROVANO, M.V. ; SAUER, J.: Vanadium Oxides on Aluminium Oxide Supports. 2. Strcuture Vibrational Properties and Reducibility of V_2O_5 Clusters on α - Al_2O_3 (0001). In: *J. Phys. Chem. B* 109 (2005), S. 23532–23542
- [102] HOFMANN, A. ; GANGDUGLIA-PIROVANO, M.V. ; SAUER, J.: Vanadia and water coadsorption on tetragonal zirconia surfaces. (in Vorbereitung)
- [103] HAJJA, M.A. ; GUIMOND, S. ; ROMANYSHYN, Y. ; UHL, A. ; KUHLENBECK, H. ; TODOROVA, T.K. ; GANGDUGLIA-PIROVANO, M.V. ; DÖBLER, J. ; SAUER, J. ; FREUND, H.J.: Low temperature adsorption of oxygen on reduced V_2O_3 (0001) surfaces. In: *Surf. Sci.* 600 (2006), S. 1497–1503
- [104] MARS, P. ; VAN KREVELEN, D.W.: Oxidations carried out by means of vanadium oxide catalysts. In: *Chem. Eng. Sci. Spec. Suppl.* 3 (1954), S. 41–59
- [105] ROZANSKA, X. ; KONDRATENKO, E.V. ; SAUER, J.: Oxidative dehydrogenation of propane: Differences between N_2O and O_2 in the reoxidation of reduced vanadia sites and consequences for selectivity. In: *J. Catal.* 256 (2008), S. 84–94
- [106] PENG, C. ; SCHLEGEL, H.B.: Combining Synchronous Transit and Quasi Newton Methods to Find Transition States. In: *Isr. J. Chem.* 33 (1993), S. 449–454

- [107] PENG, C. ; AYALA, P.Y. ; SCHLEGEL, H.B. ; FRISCH, M.J.: Using Redundant Internal Coordinates to Optimize Equilibrium Geometries and Transition States. In: *J. Comp. Chem.* 17 (1996), S. 49–56
- [108] FRISCH, M.J. ; TRUCKS, G.W. ; SCHLEGEL, H.B. ; SCUSERIA, G.E. ; ROBB, M.A. ; CHEESEMAN, J.R. ; MONTGOMERY, JR., J. A. ; VREVEN, T. ; K.N., Kudin ; BURANT, J.C. ; MILLAM, J.M. ; IYENGAR, S.S. ; TOMASI, J. ; BARONE, V. ; MENNUCCI, B. ; COSSI, M. ; SCALMANI, G. ; REGA, N. ; PETERSSON, G.A. ; NAKATSUJI, H. ; HADA, M. ; EHARA, M. ; TOYOTA, K. ; FUKUDA, R. ; HASEGAWA, J. ; ISHIDA, M. ; NAKAJIMA, T. ; HONDA, Y. ; KITAO, O. ; NAKAI, H. ; KLENE, M. ; LI, X. ; KNOX, J.E. ; HRATCHIAN, H.P. ; CROSS, J.B. ; BAKKEN, V. ; ADAMO, C. ; JARAMILLO, J. ; GOMPERTS, R. ; STRATMANN, R.E. ; YAZYEV, O. ; AUSTIN, A.J. ; CAMMI, R. ; POMELLI, C. ; OCHTERSKI, J.W. ; AYALA, P.Y. ; MOROKUMA, K. ; VOTH, G.A. ; SALVADOR, P. ; DANNENBERG, J.J. ; ZAKRZEWSKI, V.G. ; DAPPRICH, S. ; DANIELS, A.D. ; STRAIN, M.C. ; FARKAS, O. ; MALICK, D.K. ; RABUCK, A.D. ; RAGHAVACHARI, K. ; FORESMAN, J.B. ; ORTIZ, J.V. ; CUI, Q. ; BABOUL, A.G. ; CLIFFORD, S. ; CIOSLOWSKI, J. ; STEFANOV, B.B. ; LIU, G. ; LIASHENKO, A. ; PISKORZ, P. ; KOMAROMI, I. ; MARTIN, R.L. ; FOX, D.J. ; T., Keith ; AL-LAHAM, M.A. ; PENG, C.Y. ; NANAYAKKARA, A. ; CHALLACOMBE, M. ; GILL, P.M.W. ; JOHNSON, B. ; CHEN, W. ; WONG, M.W. ; GONZALEZ, C. ; POPLE, J.A.: *Gaussian 03, Revision B.04*. . – Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2004
- [109] SIERKA, M. ; SAUER, J.: Finding transition strcutures in extended systems: A strategy based on a combined quantum mechanics-empirical valence bond approach. In: *J. Chem. Phys.* 112 (2000), S. 6983–6996
- [110] KRISTYAN, S. ; PULAY, P.: Can (semi)local density functional theory account for the London dispersion forces? In: *Chem. Phys. Lett.* 229 (1994), S. 175–180
- [111] HOBZA, P. ; SPONER, J. ; RESCHEL, T.: Density Functional Theory and Molecular Clusters. In: *J. Comput. Chem.* 16 (1995), S. 1315–1325
- [112] ALLEN, M. ; TOZER, D.J.: Helium dimer dispersion forces and correlation potentials in density functional theory. In: *J. Chem. Phys.* 117 (2002), S. 11113–11120

- [113] KERBER, T. ; SIERKA, M. ; SAUER, J.: Application of semiempirical long-range dispersion corrections to periodic systems in density functional theory. In: *J. Comput. Chem.* in press (2008)
- [114] MAPLE, J.R. ; DINUR, U. ; HAGLER, A.T.: Derivation of force fields for molecular mechanics and dynamics from *ab initio* energy surfaces. In: *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 85 (1988), S. 5350–5354
- [115] RITSCHL, F. ; FAIT, M. ; FIEDLER, K. ; KÖHLER, J.E.H. ; KUBIAS, B. ; MEISEL, M.: An Extension of the Consistent Valence Force Field (CVFF) with the Aim to Simulate the Structures of Vanadium Phosphorous Oxides and the Adsorption of n-Butane and of 1-Butene on their Crystal Planes. In: *Z. Anorg. Allg. Chem.* 628 (2002), S. 1385–1396
- [116] HAGLER, A.T. ; HULER, E. ; LIFSON, S.: Energy Functions for Peptides and Proteins. I. Derivation of a Consistent Force Field Including the Hydrogen Bond from Amide Crystals. In: *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974), S. 5319–5327
- [117] HALICIOGLU, T. ; POUND, G.M.: Calculation of Potential energy parameters from crystalline state properties. In: *Phys. Stat. Sol. (a)* 30 (1975), S. 619–623
- [118] JOHNSON, B.G. ; GILL, P.M.W. ; POPLE, J.A.: Computing molecular electrostatic potentials with the PRISM algorithm. In: *Chem. Phys. Lett.* 206 (1993), S. 239–246
- [119] KRESSE, G. ; FURTHMÜLLER, J.: Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set. In: *Comput. Mater. Sci.* 6 (1996), S. 15–50
- [120] KRESSE, G. ; FURTHMÜLLER, J.: Efficient iterative schemes for ab-initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. In: *Phys. Rev. B* 54 (1996), S. 11169–11186
- [121] PERDEW, J.P. ; WANG, Y.: Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. In: *Phys. Rev. B* 45 (1992), S. 13244–13249
- [122] PERDEW, J.P. ; BURKE, K. ; ERNZERHOF, M.: Generalized Gradient Approximation Made Simple. In: *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996), S. 3865–3868
- [123] BLÖCHL, P.E.: Projector augmented-wave method. In: *Phys. Rev. B* 50 (1994), S. 17953–17979

- [124] KRESSE, G. ; JOUBERT, D.: From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. In: *Phys. Rev. B* 59 (1999), S. 1758–1775
- [125] ROZANSKA, X. ; FORTRIE, R. ; SAUER, J.: Size-dependent Catalytic Activity of Supported Vanadium Oxide Species: Oxidative Dehydrogenation of Propane. (in Vorbereitung)
- [126] SAUER, J. ; DÖBLER, J.: Structure and reactivity of V_2O_5 : bulk solid, nano-sized clusters, species supported on silica and alumina, cluster cations and anions. In: *Dalton Trans.* 19 (2004), S. 3116–3121
- [127] KÄMPER, A. ; AUROUX, A. ; BAERNS, M.: A molecular mechanics study of the adsorption of ethane and propane on a $V_2O_5(001)$ surface. In: *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2 (2000), S. 1069–1075
- [128] KHODAKOV, A. ; OLTHOF, B. ; A.T., Bell. ; IGLESIA, E.: Structure and Catalytic Properties of Supported Vanadium Oxides: Support Effects on Oxidative Dehydrogenation Reactions. In: *J. Catal.* 181 (1999), S. 205–216
- [129] TIAN, H. ; ROSS, E.I. ; WACHS, I.E.: Quantitative Determination of the Speciation of Surface Vanadium Oxides and Their Catalytic Activity. In: *J. Phys. Chem. B* 110 (2006), S. 9593–9600
- [130] GERBERICH, H.R. ; SEAMAN, G.C.: *Formaldehyde, Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. 4. Edition. New York : John Wiley and Sons Ltd, 1994
- [131] TATIBOUET, J.M.: Methanol Oxidation as a catalytic surface probe. In: *Appl. Catal. A* 148 (1997), S. 213–252
- [132] DEO, G. ; WACHS, I.E.: Reactivity of Supported Vanadium Oxide Catalysts: The Partial Oxidation of Methanol. In: *J. Catal.* 146 (1994), S. 323–334
- [133] JEHNG, J.-M. ; HU, H. ; GAO, X. ; WACHS, I.E.: The dynamic states of silica-supported metal oxide catalysts during methanol oxidation. In: *Catal. Today* 28 (1996), S. 335–350
- [134] BURCHAM, L.J. ; WACHS, I.E.: The origin of the support effect in supported metal oxide catalysts: in situ infrared and kinetic studies during methanol oxidation. In: *Catal. Today* 49 (1999), S. 467–484
- [135] BURCHAM, L.J. ; BRIAND, L.E. ; WACHS, I.E.: Quantification of Active Sites for the Determination of Methanol Oxidation Turn-over Frequencies Using

- Methanol Chemisorption and in Situ Infrared Techniques. 1. Supported Metal Oxide Catalysts. In: *Langmuir* 17 (2001), S. 6164–6174
- [136] HESS, C. ; DRAKE, I.J. ; HOFELMAYER, J.D. ; TILLEY, T.D. ; BELL, A.T.: Partial Oxidation of methanol over highly dispersed vanadia supported on silica SBA-15. In: *Catal. Lett.* 105 (2005), S. 1–8
- [137] BRONKEMA, J.L. ; BELL, A.T.: Mechanistic Studies of Methanol Oxidation to Formaldehyde on Isolated Vanadate Sites Supported on MCM-48. In: *J. Phys. Chem. C* 111 (2007), S. 420–430
- [138] GOORDROW, A. ; BELL, A.T.: A Theoretical Investigation of the Selective Oxidation of Methanol to Formaldehyde on Isolated Vanadate Species Supported on Silica. In: *J. Phys. Chem. C* 111 (2007), S. 14753–14761
- [139] WECKHUYSSEN, B.M. ; WACHS, I.E. ; NALWA, E.S. (Hrsg.): *Handbook of Surfaces and Interfaces of Materials, vol. I*. 1. Edition. San Diego : Academic Press, 2001
- [140] WATERS, T. ; KHAIRALLAH, G.N. ; WIMALA, S.A.S.Y. ; ANG, Y.C. ; O’HAIR, R.A.J. ; WEDD, G.A.: Mononuclear metavanadate catalyses gas phase oxidation of methanol to formaldehyde employing dioxygen as the terminal oxidant. In: *Chem. Commun.* 43 (2006), S. 4503–4505
- [141] MORROW, B.A. ; CODY, I.A.: Infrared Studies of Reactions on Oxide Surfaces. 5. Lewis Acid Sites on Dehydroxylated Silica. In: *J. Phys. Chem.* 80 (1976), S. 1995–1998
- [142] BUNKER, B.C. ; HAALAND, D.M. ; MICHALSKE, T.A. ; SMITH, W.H.: Kinetics of Dissociative Chemisorption on Strained Edge-Shared Surface Defects on Dehydroxylated Silica. In: *Surf. Sci.* 222 (1989), S. 95–118
- [143] IARLORI, S. ; CERESOLI, D. ; BERNASCONI, M. ; DONADIO, D. ; PARRINELLO, M.: Dehydroxylation and Silanization of the Surfaces of β -Cristobalite Silica: An ab Initio Simulation. In: *J. Phys. Chem. B* 105 (2001), S. 8007–8013
- [144] CERESOLI, D. ; BERNASCONI, M. ; IARLORI, S. ; PARRINELLO, M. ; TOSATTI, E.: Two-Membered Silicon Rings on the Dehydroxylated Surface of Silica. In: *Phys. Rev. Lett.* 84 (2000), S. 3887–3890

- [145] SAUER, J. ; MOROKUMA, K. (Hrsg.) ; MUSAEV, J. (Hrsg.): *C-H Bond Activation by Transition Metal Oxides, Computational Modeling for Homogeneous and Enzymatic Catalysis*. Weinheim : Wiley-VCH, 2008. – 231–244 S.
- [146] GRIMME, S.: Accurate description of van der Waals complexes by density functional theory including empirical corrections. In: *J. Comput. Chem.* 25 (2004), S. 1463–1473
- [147] GAROFALINI, S.H.: Molecular dynamics computer simulations of silica surface structure and adsorption of water molecules. In: *J. Non-Cryst. Solids* 120 (1990), S. 1–12
- [148] FEUSTON, B.P. ; GAROFALINI, S.H.: Water-induced relaxation of the vitreous silica surface. In: *J. Appl. Phys.* 68 (1990), S. 4830–4836
- [149] TIELENS, F. ; GERVAIS, C. ; LAMBERT, J.F. ; MAURI, F. ; COSTA, D.: Ab Initio Study of the Hydroxylated Surface of Amorphous Silica: A Representative Model. In: *Chem. Mater.* 20 (2008), S. 3336–3344

Anhang A - Strukturdaten

In diesem Appendix werden relevante Strukturparameter der untersuchten Systeme entsprechend der Notation und Ordnung im Text wiedergegeben. Soweit nicht anders vermerkt sind alle Strukturen mit Hilfe des B3LYP-Funktional optimiert worden.

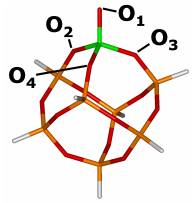
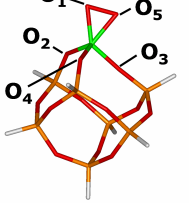
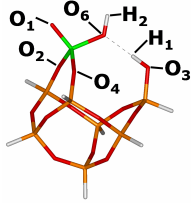
Kapitel 4 - Eigenschaften der Modelle

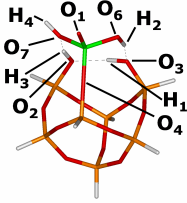
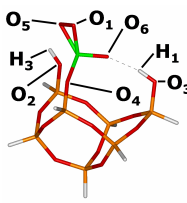
Kapitel 4.1 - Strukturen und Schwingungen für $\text{V}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ -Trägerkatalysatoren

Die Strukturparameter der Systeme dieses Teils der Arbeit sind bereits im Text in Kapitel 4.1 angegeben.

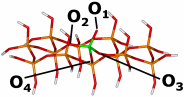
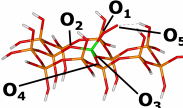
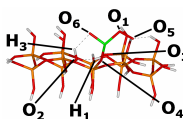
Kapitel 4.2 - Stabilitätsuntersuchungen verschiedener Modelle

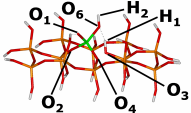
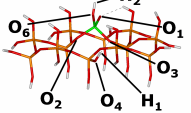
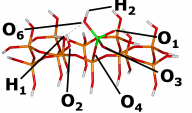
Cluster

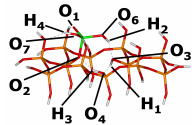
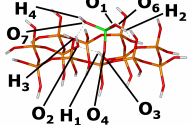
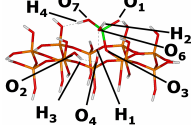
Parameter in Å bzw. °	CM1	CM1 Peroxo	CM1 1 H ₂ O
			
d(V-O ₁)	1.577	1.785	1.578
d(V-O ₂)	1.774	1.759	1.763
d(V-O ₃)	1.774	1.798	-
d(V-O ₄)	1.774	1.759	1.761
d(V-O ₅)	-	1.818	-
d(V-O ₆)	-	-	1.800
d(V-O ₇)	-	-	-
d(O ₁ -O ₅)	-	1.434	-
d(H ₁ -O ₂)	-	-	-
d(H ₁ -O ₃)	-	-	0.972
d(H ₁ -O ₆)	-	-	1.893
d(H ₂ -O ₃)	-	-	-
d(H ₂ -O ₆)	-	-	0.965
d(H ₃ -O ₂)	-	-	-
d(H ₃ -O ₇)	-	-	-
d(H ₄ -O ₇)	-	-	-
a(V-O ₂ -Si)	147.2	141.8	155.6
a(V-O ₃ -Si)	147.2	175.2	-
a(V-O ₄ -Si)	147.2	141.8	159.3
a(H ₁ -O ₆ -H ₂)	-	-	115.3
a(H ₁ -O ₃ -Si)	-	-	121.0
a(H ₁ -O ₂ -H ₃)	-	-	-
a(H ₂ -O ₆ -V)	-	-	121.4
a(H ₃ -O ₇ -H ₄)	-	-	-
a(H ₃ -O ₂ -Si)	-	-	-
a(H ₄ -O ₇ -V)	-	-	-

Parameter in Å bzw. °	CM1 2 H ₂ O 	CM1 Umbrella 
d(V-O ₁)	1.576	1.795
d(V-O ₂)	-	-
d(V-O ₃)	-	-
d(V-O ₄)	1.770	1.784
d(V-O ₅)	-	1.848
d(V-O ₆)	1.756	1.596
d(V-O ₇)	1.821	-
d(O ₁ -O ₅)	-	1.430
d(H ₁ -O ₂)	1.787	-
d(H ₁ -O ₃)	0.984	0.973
d(H ₁ -O ₆)	-	1.875
d(H ₂ -O ₃)	1.774	-
d(H ₂ -O ₆)	0.992	-
d(H ₃ -O ₂)	0.981	0.967
d(H ₃ -O ₇)	1.789	-
d(H ₄ -O ₇)	0.964	-
a(V-O ₂ -Si)	-	-
a(V-O ₃ -Si)	-	-
a(V-O ₄ -Si)	179.3	165.1
a(H ₁ -O ₆ -H ₂)	103.5	-
a(H ₁ -O ₃ -Si)	116.2	119.0
a(H ₁ -O ₂ -H ₃)	105.5	-
a(H ₂ -O ₆ -V)	114.8	-
a(H ₃ -O ₇ -H ₄)	125.1	-
a(H ₃ -O ₂ -Si)	120.2	115.8
a(H ₄ -O ₇ -V)	120.5	-

QM/MM-Rechnungen

Parameter in Å bzw. °	CRI L	CRI L Peroxo	CRI L Umbrella
			
d(V-O ₁)	1.582	1.683	1.751
d(V-O ₂)	1.767	1.771	-
d(V-O ₃)	1.765	1.754	-
d(V-O ₄)	1.763	1.748	1.761
d(V-O ₅)	-	2.925	2.643
d(V-O ₆)	-	-	1.588
d(V-O ₇)	-	-	-
d(O ₁ -O ₅)	-	1.307	1.381
d(H ₁ -O ₂)	-	-	1.635
d(H ₁ -O ₃)	-	-	1.003
d(H ₁ -O ₄)	-	-	-
d(H ₁ -O ₆)	-	-	-
d(H ₂ -O ₃)	-	-	-
d(H ₂ -O ₆)	-	-	-
d(H ₃ -O ₂)	-	-	0.973
d(H ₃ -O ₃)	-	-	-
d(H ₃ -O ₄)	-	-	-
d(H ₃ -O ₇)	-	-	-
d(H ₄ -O ₇)	-	-	-
a(V-O ₂ -Si)	140.3	136.3	-
a(V-O ₃ -Si)	142.6	139.1	-
a(V-O ₄ -Si)	145.0	144.9	156.3
a(H ₁ -O ₆ -H ₂)	-	-	-
a(H ₁ -O ₂ -Si)	-	-	-
a(H ₁ -O ₃ -Si)	-	-	123.1
a(H ₁ -O ₄ -Si)	-	-	-
a(H ₁ -O ₂ -H ₃)	-	-	105.7
a(H ₁ -O ₄ -H ₃)	-	-	-
a(H ₂ -O ₆ -V)	-	-	-
a(H ₃ -O ₇ -H ₄)	-	-	-
a(H ₃ -O ₂ -Si)	-	-	117.3
a(H ₃ -O ₃ -Si)	-	-	-
a(H ₃ -O ₄ -Si)	-	-	-
a(H ₄ -O ₇ -V)	-	-	-

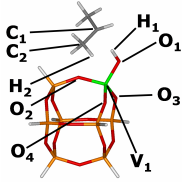
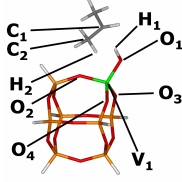
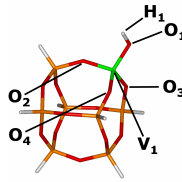
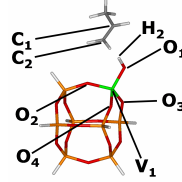
Parameter in Å bzw. °	CRI L H ₂ O a	CRI L H ₂ O b	CRI L H ₂ O c
			
d(V-O ₁)	1.588	1.584	1.584
d(V-O ₂)	1.753	1.754	-
d(V-O ₃)	-	1.781	1.785
d(V-O ₄)	1.772	-	1.765
d(V-O ₅)	-	-	-
d(V-O ₆)	1.802	1.772	1.812
d(V-O ₇)	-	-	-
d(O ₁ -O ₅)	-	-	-
d(H ₁ -O ₂)	-	-	0.971
d(H ₁ -O ₃)	0.965	1.840	-
d(H ₁ -O ₄)	-	0.961	-
d(H ₁ -O ₆)	1.972	-	1.967
d(H ₂ -O ₃)	-	-	-
d(H ₂ -O ₆)	0.964	0.964	0.963
d(H ₃ -O ₂)	-	-	-
d(H ₃ -O ₃)	-	-	-
d(H ₃ -O ₄)	-	-	-
d(H ₃ -O ₇)	-	-	-
d(H ₄ -O ₇)	-	-	-
a(V-O ₂ -Si)	169.7	150.4	-
a(V-O ₃ -Si)	-	143.5	133.4
a(V-O ₄ -Si)	130.1	-	149.7
a(H ₁ -O ₆ -H ₂)	146.1	-	148.6
a(H ₁ -O ₂ -Si)	-	-	115.4
a(H ₁ -O ₃ -Si)	113.2	-	-
a(H ₁ -O ₄ -Si)	-	124.3	-
a(H ₁ -O ₂ -H ₃)	-	-	-
a(H ₁ -O ₄ -H ₃)	-	-	-
a(H ₂ -O ₆ -V)	119.3	123.9	120.3
a(H ₃ -O ₇ -H ₄)	-	-	-
a(H ₃ -O ₂ -Si)	-	-	-
a(H ₃ -O ₃ -Si)	-	-	-
a(H ₃ -O ₄ -Si)	-	-	-
a(H ₄ -O ₇ -V)	-	-	-

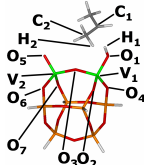
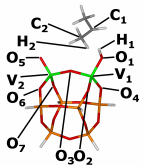
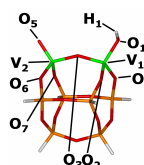
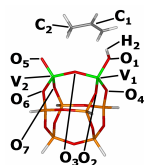
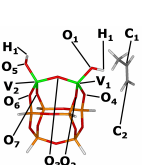
Parameter in Å bzw. °	CRI L H ₂ O ab	CRI L H ₂ O ac	CRI L H ₂ O bc
			
d(V-O ₁)	1.598	1.594	1.592
d(V-O ₂)	1.796	-	-
d(V-O ₃)	-	-	1.773
d(V-O ₄)	-	1.767	-
d(V-O ₅)	-	-	-
d(V-O ₆)	1.743	1.755	1.812
d(V-O ₇)	1.788	1.791	1.752
d(O ₁ -O ₅)	-	-	-
d(H ₁ -O ₂)	-	1.846	-
d(H ₁ -O ₃)	0.987	0.964	-
d(H ₁ -O ₄)	1.656	-	0.977
d(H ₁ -O ₆)	-	-	1.838
d(H ₂ -O ₃)	1.797	-	-
d(H ₂ -O ₆)	0.994	0.982	0.964
d(H ₃ -O ₂)	1.888	0.970	0.981
d(H ₃ -O ₃)	-	-	-
d(H ₃ -O ₄)	0.970	-	1.817
d(H ₃ -O ₇)	-	1.976	-
d(H ₄ -O ₇)	0.977	0.964	0.979
a(V-O ₂ -Si)	134.4	-	-
a(V-O ₃ -Si)	-	-	135.0
a(V-O ₄ -Si)	-	133.9	-
a(H ₁ -O ₆ -H ₂)	-	-	116.6
a(H ₁ -O ₂ -Si)	-	-	-
a(H ₁ -O ₃ -Si)	113.3	131.1	-
a(H ₁ -O ₄ -Si)	-	-	113.4
a(H ₁ -O ₂ -H ₃)	-	125.0	-
a(H ₁ -O ₄ -H ₃)	91.6	-	85.5
a(H ₂ -O ₆ -V)	120.4	123.4	120.9
a(H ₃ -O ₇ -H ₄)	-	128.6	-
a(H ₃ -O ₂ -Si)	-	118.4	119.9
a(H ₃ -O ₃ -Si)	-	-	-
a(H ₃ -O ₄ -Si)	113.0	-	-
a(H ₄ -O ₇ -V)	113.0	124.1	131.3

Kapitel 5 - Die Oxidative Dehydrierung von Propan zu Propen

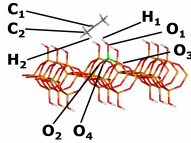
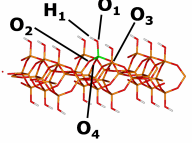
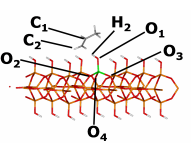
Cluster

Parameter in Å bzw. °	CM1 P-2 (PBE)	CM1 P-6 (PBE)	CM1 P-7 (PBE)
d(V-O ₁)	1.774	1.787	1.776
d(V-O ₂)	1.813	1.805	1.809
d(V-O ₃)	1.792	1.788	1.792
d(V-O ₄)	1.813	1.803	1.809
d(O ₁ -C ₁)	2.983	-	2.764
d(O ₁ -H ₁)	1.001	0.978	-
d(O ₁ -H ₂)	-	-	0.990
d(C ₁ -H ₁)	1.985	-	-
d(C ₁ -C ₂)	1.490	-	1.341
d(C ₂ -H ₂)	1.099	-	1.352
a(V-O ₂ -Si)	148.1	146.6	146.0
a(V-O ₃ -V)	140.0	139.5	139.1
a(V-O ₄ -Si)	152.6	152.7	154.3
a(V-O ₁ -H ₁)	121.4	119.0	-
a(V-O ₁ -H ₂)	-	-	118.7

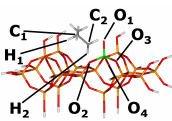
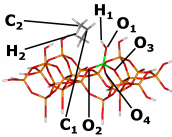
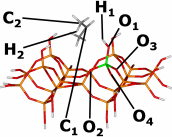
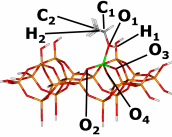
Parameter in Å bzw. °	CM1 P-2 _{trip}	CM1 P-2 _{bs}	CM1 P-6	CM1 P-7
				
d(V ₁ -O ₁)	1.774	1.764	1.779	1.769
d(V ₁ -O ₂)	1.812	1.802	1.797	1.803
d(V ₁ -O ₃)	1.812	1.782	1.797	1.801
d(V ₁ -O ₄)	1.794	1.803	1.778	1.781
d(O ₁ -C ₁)	2.994	3.053	-	3.399
d(O ₁ -H ₁)	1.001	0.986	0.967	-
d(O ₁ -H ₂)	-	-	-	0.976
d(C ₁ -H ₁)	1.995	2.070	-	-
d(C ₁ -C ₂)	1.490	1.490	-	1.332
d(C ₂ -H ₂)	1.099	1.092	-	2.355
a(V ₁ -O ₂ -Si)	155.2	147.7	151.7	151.6
a(V ₁ -O ₃ -V)	146.0	142.9	148.7	149.6
a(V ₁ -O ₄ -Si)	139.2	152.7	142.8	142.8
a(V ₁ -O ₁ -H ₁)	120.8	122.9	122.2	-
a(V ₁ -O ₁ -H ₂)	-	-	-	123.4

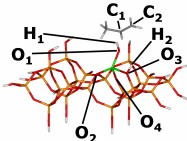
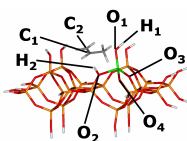
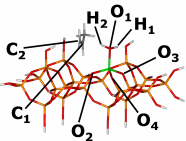
Parameter in Å bzw. °	CM2 P-2 _{trip}	CM2 P-2 _{bs}	CM2 P-6	CM2 P-7	CM2 P-8
					
d(V ₁ -O ₁)	1.757	1.755	1.773	1.758	1.773
d(V ₁ -O ₂)	1.797	1.799	1.790	1.797	1.806
d(V ₁ -O ₃)	1.807	1.807	1.802	1.808	1.767
d(V ₁ -O ₄)	1.780	1.778	1.775	1.777	1.809
d(V ₂ -O ₃)	1.755	1.755	1.762	1.756	1.799
d(V ₂ -O ₅)	1.581	1.581	1.579	1.582	1.778
d(V ₂ -O ₆)	1.784	1.784	1.782	1.783	1.775
d(V ₂ -O ₇)	1.786	1.786	1.783	1.785	1.793
d(O ₁ -C ₁)	3.044	3.006	-	3.310	3.332
d(O ₁ -H ₁)	0.985	0.988	0.967	-	-
d(O ₁ -H ₂)	-	-	-	0.978	0.975
d(O ₅ -H ₁)	-	-	-	-	0.967
d(C ₁ -H ₁)	2.068	2.023	-	-	-
d(C ₁ -C ₂)	1.490	1.491	-	1.333	1.332
d(C ₂ -H ₂)	1.092	1.092	-	2.284	2.393
a(V ₁ -O ₂ -Si)	146.7	146.2	148.0	147.8	148.4
a(V ₁ -O ₃ -V ₂)	154.8	154.5	152.1	154.0	148.7
a(V ₁ -O ₄ -Si)	147.0	147.1	146.6	146.4	148.4
a(V ₂ -O ₆ -Si)	145.3	145.4	147.4	142.9	149.3
a(V ₂ -O ₇ -Si)	143.9	143.9	144.2	147.0	148.7
a(V ₁ -O ₁ -H ₁)	128.5	127.4	123.9	-	-
a(V ₁ -O ₁ -H ₂)	-	-	-	126.3	122.1
a(V ₂ -O ₅ -H ₁)	-	-	-	-	123.0

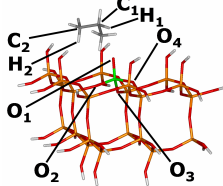
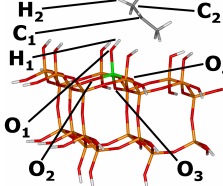
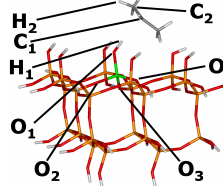
pbc-DFT-Rechnungen

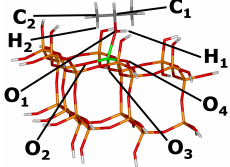
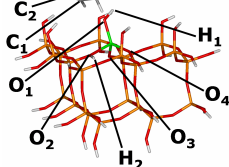
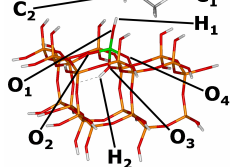
Parameter in Å bzw. °	EDI (VASP) P-2 (PBE)	EDI (VASP) P-6 (PBE)	EDI (VASP) P-7 (PBE)
			
d(V-O ₁)	1.772	1.787	1.771
d(V-O ₂)	1.815	1.811	1.816
d(V-O ₃)	1.795	1.790	1.795
d(V-O ₄)	1.818	1.808	1.814
d(O ₁ -C ₁)	2.984	-	3.212
d(O ₁ -H ₁)	0.997	0.978	-
d(O ₁ -H ₂)	-	-	0.992
d(C ₁ -H ₁)	2.023	-	-
d(C ₁ -C ₂)	1.489	-	1.342
d(C ₂ -H ₂)	1.104	-	2.207
a(V-O ₂ -Si)	139.5	139.6	139.5
a(V-O ₃ -V)	144.6	139.4	139.4
a(V-O ₄ -Si)	137.2	138.9	139.1
a(V-O ₁ -H ₁)	130.0	121.9	-
a(V-O ₁ -H ₂)	-	-	124.8

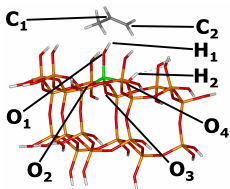
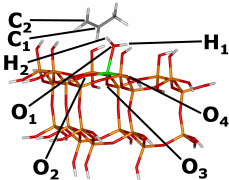
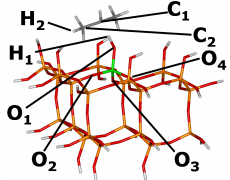
QM/MM-Rechnungen

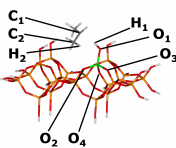
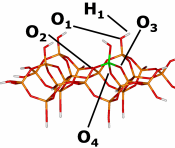
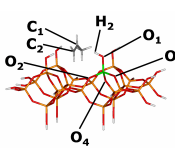
Parameter in Å bzw. °	EDI P-1		EDI P-2 _{bs}		EDI P-2 _{trip}		EDI P-3	
								
	ohne Dispersion	mit	ohne Dispersion	mit	ohne Dispersion	mit	ohne Dispersion	mit
d(V-O ₁)	1.578	1.578	1.767	1.769	1.768	1.770	2.067	2.107
d(V-O ₂)	1.771	1.772	1.784	1.785	1.783	1.784	1.831	1.832
d(V-O ₃)	1.775	1.775	1.805	1.803	1.805	1.802	1.883	1.881
d(V-O ₄)	1.776	1.776	1.798	1.797	1.799	1.799	1.835	1.832
d(O ₁ -C ₁)	4.913	4.649	3.118	3.243	3.152	3.263	1.470	1.483
d(O ₁ -H ₁)	-	-	0.980	0.976	0.978	0.975	0.972	0.972
d(O ₁ -H ₂)	-	-	-	-	-	-	-	-
d(O ₂ -H ₂)	-	-	-	-	-	-	-	-
d(O ₃ -H ₂)	-	-	-	-	-	-	-	-
d(C ₁ -H ₁)	1.094	1.095	2.144	2.283	2.181	2.301	2.047	2.042
d(C ₁ -H ₂)	-	-	-	-	-	-	-	-
d(C ₁ -C ₂)	1.530	1.530	1.490	1.490	1.490	1.490	1.516	1.516
d(C ₂ -H ₂)	1.095	1.093	1.091	1.094	1.092	1.094	1.091	1.091
a(V-O ₂ -Si)	145.5	144.1	142.6	140.4	142.1	140.3	136.1	135.6
a(V-O ₃ -Si)	138.5	137.3	147.3	147.0	147.3	147.8	138.2	136.0
a(V-O ₄ -Si)	137.3	139.3	134.9	135.6	135.3	135.7	132.8	133.2
a(V-O ₁ -H ₁)	-	-	124.8	123.3	124.2	123.9	104.1	101.2
a(Si-O ₂ -H ₂)	-	-	-	-	-	-	-	-
a(Si-O ₃ -H ₂)	-	-	-	-	-	-	-	-
a(H ₁ -O ₁ -H ₂)	-	-	-	-	-	-	-	-

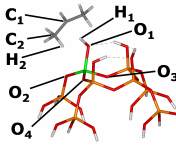
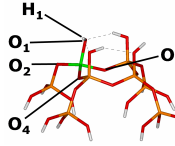
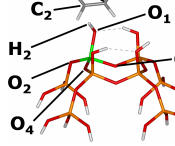
Parameter in Å bzw. °	EDI P-4 a		EDI P-4 b		EDI P-5	
						
	ohne Dispersion	mit	ohne Dispersion	mit	ohne Dispersion	mit
d(V-O ₁)	1.857	1.856	1.839	1.839	2.103	2.102
d(V-O ₂)	1.843	1.844	2.076	2.073	1.849	1.847
d(V-O ₃)	2.086	2.088	1.860	1.859	1.856	1.858
d(V-O ₄)	1.847	1.846	1.867	1.867	1.836	1.835
d(O ₁ -C ₁)	3.633	3.618	4.053	4.060	3.363	3.357
d(O ₁ -H ₁)	0.961	0.961	0.963	0.963	0.967	0.967
d(O ₁ -H ₂)	-	-	-	-	0.981	0.981
d(O ₂ -H ₂)	-	-	0.985	0.986	-	-
d(O ₃ -H ₂)	0.969	0.969	-	-	-	-
d(C ₁ -H ₁)	3.772	3.770	4.744	4.757	3.705	3.684
d(C ₂ -H ₂)	-	-	-	-	2.443	2.431
d(C ₁ -C ₂)	1.333	1.333	1.336	1.336	1.337	1.337
d(C ₂ -H ₂)	4.583	4.553	2.134	2.118	2.211	2.208
a(V-O ₂ -Si)	142.3	142.0	131.7	132.2	133.2	133.4
a(V-O ₃ -Si)	134.9	134.2	147.6	147.3	134.9	134.7
a(V-O ₄ -Si)	141.3	141.9	133.4	133.8	134.3	134.6
a(V-O ₁ -H ₁)	127.1	126.8	125.0	125.1	113.7	112.8
a(Si-O ₂ -H ₂)	-	-	116.3	115.7	-	-
a(Si-O ₃ -H ₂)	118.9	118.7	-	-	-	-
a(H ₁ -O ₁ -H ₂)	-	-	-	-	107.6	107.8

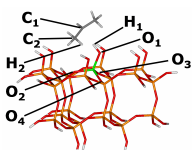
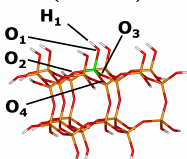
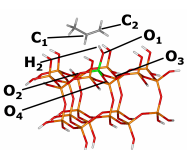
Parameter in Å bzw. °	CRI L P-1		CRI L P-2 _{bs}		CRI L P-2 _{trip}	
						
	ohne Dispersion	mit	ohne Dispersion	mit	ohne Dispersion	mit
d(V-O ₁)	1.583	1.583	1.774	1.777	1.775	1.777
d(V-O ₂)	1.763	1.764	1.792	1.790	1.793	1.790
d(V-O ₃)	1.762	1.762	1.789	1.788	1.791	1.790
d(V-O ₄)	1.765	1.765	1.782	1.783	1.781	1.782
d(O ₁ -C ₁)	4.014	3.399	3.080	3.193	3.078	3.187
d(O ₁ -H ₁)	-	-	0.979	0.975	0.977	0.974
d(O ₁ -H ₂)	-	-	-	-	-	-
d(O ₂ -H ₂)	-	-	-	-	-	-
d(O ₃ -H ₂)	-	-	-	-	-	-
d(O ₄ -H ₂)	-	-	-	-	-	-
d(C ₁ -H ₁)	1.093	1.093	2.136	2.260	2.136	2.252
d(C ₁ -C ₂)	1.529	1.531	1.488	1.491	1.487	1.490
d(C ₂ -H ₂)	1.093	1.093	1.094	1.092	1.091	1.092
a(V-O ₂ -Si)	145.4	144.9	138.6	138.4	138.7	137.9
a(V-O ₃ -Si)	143.1	140.9	141.5	141.8	140.9	140.5
a(V-O ₄ -Si)	143.7	142.2	146.1	145.5	145.8	144.9
a(V-O ₁ -H ₁)	-	-	124.1	122.8	123.6	122.8
a(Si-O ₂ -H ₂)	-	-	-	-	-	-
a(Si-O ₃ -H ₂)	-	-	-	-	-	-
a(Si-O ₄ -H ₂)	-	-	-	-	-	-
a(H ₁ -O ₁ -H ₂)	-	-	-	-	-	-

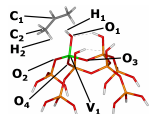
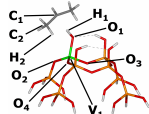
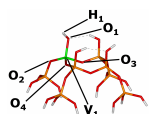
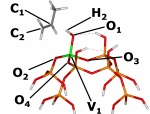
Parameter in Å bzw. °	CRI L P-3		CRI L P-4 a		CRI L P-4 b	
						
	ohne Dispersion	mit	ohne Dispersion	mit	ohne Dispersion	mit
d(V-O ₁)	2.061	2.100	1.847	1.844	1.838	1.839
d(V-O ₂)	1.835	1.831	2.090	2.093	1.861	1.859
d(V-O ₃)	1.835	1.835	1.855	1.856	2.075	2.074
d(V-O ₄)	1.856	1.856	1.849	1.851	1.847	1.848
d(O ₁ -C ₁)	1.471	1.485	3.379	3.465	3.406	3.395
d(O ₁ -H ₁)	0.969	0.970	0.964	0.964	0.966	0.966
d(O ₁ -H ₂)	-	-	-	-	-	-
d(O ₂ -H ₂)	-	-	0.969	0.969	-	-
d(O ₃ -H ₂)	-	-	-	-	0.972	0.971
d(O ₄ -H ₂)	-	-	-	-	-	-
d(C ₁ -H ₁)	2.042	2.038	3.685	3.832	2.516	2.515
d(C ₁ -C ₂)	1.515	1.516	1.334	1.334	1.332	1.332
d(C ₂ -H ₂)	1.090	1.091	5.287	5.265	6.849	6.813
a(V-O ₂ -Si)	140.9	139.6	132.3	132.6	140.0	140.3
a(V-O ₃ -Si)	144.2	142.9	130.9	129.4	128.5	128.1
a(V-O ₄ -Si)	136.3	133.3	148.2	149.1	146.5	146.1
a(V-O ₁ -H ₁)	107.2	103.2	121.6	121.3	121.5	121.4
a(Si-O ₂ -H ₂)	-	-	115.2	115.2	-	-
a(Si-O ₃ -H ₂)	-	-	-	-	117.4	117.3
a(Si-O ₄ -H ₂)	-	-	-	-	-	-
a(H ₁ -O ₁ -H ₂)	-	-	-	-	-	-

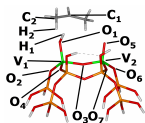
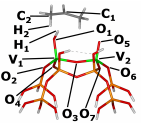
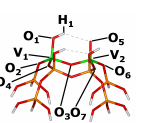
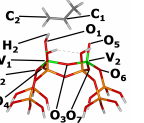
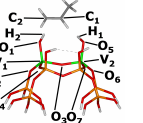
Parameter in Å bzw. °	CRI L P-4 c		CRI L P-5		CRI L P-TS	
						
	ohne Dispersion	mit	ohne Dispersion	mit	ohne Dispersion	mit
d(V-O ₁)	1.828	1.828	2.093	2.094	1.651	1.654
d(V-O ₂)	1.865	1.865	1.846	1.846	1.766	1.767
d(V-O ₃)	1.848	1.849	1.826	1.825	1.769	1.770
d(V-O ₄)	2.096	2.096	1.846	1.846	1.754	1.753
d(O ₁ -C ₁)	3.472	3.443	3.201	3.176	2.578	2.578
d(O ₁ -H ₁)	0.964	0.964	0.969	0.969	1.136	1.136
d(O ₁ -H ₂)	-	-	0.981	0.982	-	-
d(O ₂ -H ₂)	-	-	-	-	-	-
d(O ₃ -H ₂)	-	-	-	-	-	-
d(O ₄ -H ₂)	0.972	0.973	-	-	-	-
d(C ₁ -H ₁)	2.579	2.543	3.386	3.377	1.442	1.442
d(C ₁ -C ₂)	1.331	1.331	1.335	1.335	1.512	1.511
d(C ₂ -H ₂)	3.890	3.732	2.205	2.203	1.091	1.093
a(V-O ₂ -Si)	128.5	127.9	139.2	139.1	146.3	145.7
a(V-O ₃ -Si)	147.3	145.0	142.3	142.7	146.7	144.4
a(V-O ₄ -Si)	133.3	133.0	136.7	136.6	155.5	156.5
a(V-O ₁ -H ₁)	128.0	127.1	107.3	107.2	142.2	141.5
a(Si-O ₂ -H ₂)	-	-	-	-	-	-
a(Si-O ₃ -H ₂)	-	-	-	-	-	-
a(Si-O ₄ -H ₂)	112.6	112.4	-	-	-	-
a(H ₁ -O ₁ -H ₂)	-	-	106.2	106.2	-	-

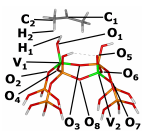
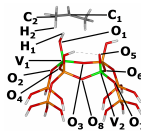
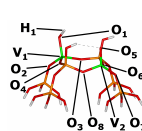
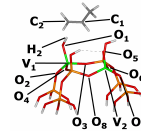
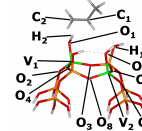
Parameter in Å bzw. °	EDI (QMPOT) P-2 (PBE)	EDI (QMPOT) P-6 (PBE)	EDI (QMPOT) P-7 (PBE)
			
d(V-O ₁)	1.775	1.787	1.784
d(V-O ₂)	1.796	1.795	1.799
d(V-O ₃)	1.812	1.798	1.795
d(V-O ₄)	1.816	1.813	1.820
d(O ₁ -C ₁)	3.007	-	3.632
d(O ₁ -H ₁)	0.998	0.974	-
d(O ₁ -H ₂)	-	-	0.982
d(C ₁ -H ₁)	2.012	-	-
d(C ₁ -C ₂)	1.490	-	1.345
d(C ₂ -H ₂)	1.100	-	2.505
a(V-O ₂ -Si)	139.5	136.3	138.8
a(V-O ₃ -Si)	140.5	139.2	135.7
a(V-O ₄ -Si)	134.7	135.9	136.2
a(V-O ₁ -H ₁)	121.5	121.8	-
a(V-O ₁ -H ₂)	-	-	118.8

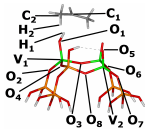
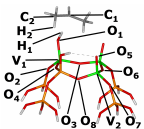
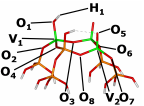
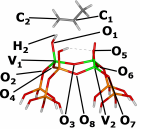
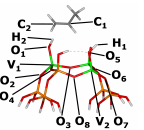
Parameter in Å bzw. °	ADD1 S P-2 (PBE)	ADD1 S P-6 (PBE)	ADD1 S P-7 (PBE)
			
d(V-O ₁)	1.814	1.819	1.813
d(V-O ₂)	1.831	1.838	1.831
d(V-O ₃)	1.800	1.787	1.799
d(V-O ₄)	1.791	1.815	1.790
d(O ₁ -C ₁)	3.044	-	3.408
d(O ₁ -H ₁)	0.994	0.985	-
d(O ₁ -H ₂)	-	-	0.987
d(C ₁ -H ₁)	2.053	-	-
d(C ₁ -C ₂)	1.489	-	1.342
d(C ₂ -H ₂)	1.101	-	2.283
a(V-O ₂ -Si)	124.3	114.0	124.2
a(V-O ₃ -Si)	134.4	134.3	134.6
a(V-O ₄ -Si)	146.0	135.8	145.5
a(V-O ₁ -H ₁)	119.3	113.4	-
a(V-O ₁ -H ₂)	-	-	115.8

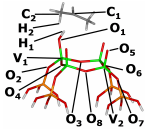
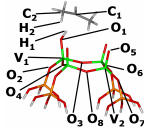
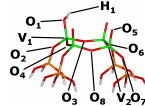
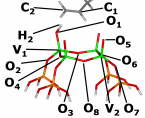
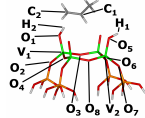
Parameter in Å bzw. °	CRI L P-2 (PBE)	CRI L P-6 (PBE)	CRI L P-7 (PBE)
			
d(V-O ₁)	1.782	1.798	1.783
d(V-O ₂)	1.794	1.793	1.799
d(V-O ₃)	1.806	1.798	1.806
d(V-O ₄)	1.806	1.790	1.792
d(O ₁ -C ₁)	2.987	-	3.400
d(O ₁ -H ₁)	0.996	0.976	-
d(O ₁ -H ₂)	-	-	0.986
d(C ₁ -H ₁)	2.012	-	-
d(C ₁ -C ₂)	1.487	-	1.342
d(C ₂ -H ₂)	1.102	-	2.295
a(V-O ₂ -Si)	142.0	140.2	138.6
a(V-O ₃ -Si)	135.0	136.0	136.7
a(V-O ₄ -Si)	137.1	141.3	140.9
a(V-O ₁ -H ₁)	121.9	116.1	-
a(V-O ₁ -H ₂)	-	-	120.2

Parameter in Å bzw. °	ADD 1 S P-2 _{trip}	ADD 1 S P-2 _{bs}	ADD 1 S P-6	ADD 1 S P-7
				
d(V ₁ -O ₁)	1.803	1.800	1.810	1.801
d(V ₁ -O ₂)	1.817	1.817	1.815	1.818
d(V ₁ -O ₃)	1.787	1.788	1.787	1.787
d(V ₁ -O ₄)	1.783	1.783	1.777	1.782
d(O ₁ -C ₁)	3.239	3.212	-	3.466
d(O ₁ -H ₁)	0.975	0.977	0.966	-
d(O ₁ -H ₂)	-	-	-	0.973
d(C ₁ -H ₁)	2.273	2.245	-	-
d(C ₁ -C ₂)	1.490	1.490	-	1.332
d(C ₂ -H ₂)	1.092	1.092	-	2.409
a(V ₁ -O ₂ -Si)	130.3	130.3	129.0	129.6
a(V ₁ -O ₃ -Si)	136.8	136.7	137.7	137.1
a(V ₁ -O ₄ -Si)	150.1	150.1	148.4	148.9
a(V ₁ -O ₁ -H ₁)	120.1	120.7	119.4	-
a(V ₁ -O ₁ -H ₂)	-	-	-	116.6

Parameter in Å bzw. °	ADD 2 a P-2 _{trip}	ADD 2 a P-2 _{bs}	ADD 2 a P-6	ADD 2 a P-7	ADD 2 a P-8
					
d(V ₁ -O ₁)	1.745	1.745	1.775	1.745	1.758
d(V ₁ -O ₂)	1.805	1.804	1.805	1.804	1.811
d(V ₁ -O ₃)	1.817	1.817	1.828	1.818	1.796
d(V ₁ -O ₄)	1.803	1.804	1.775	1.803	1.804
d(V ₂ -O ₃)	1.750	1.751	1.747	1.749	1.770
d(V ₂ -O ₅)	1.581	1.581	1.589	1.582	1.791
d(V ₂ -O ₆)	1.810	1.810	1.809	1.810	1.820
d(V ₂ -O ₇)	1.794	1.793	1.790	1.793	1.801
d(O ₁ -C ₁)	3.148	3.141	-	3.361	3.476
d(O ₁ -H ₁)	0.981	0.982	-	-	-
d(O ₁ -H ₂)	-	-	-	0.980	0.967
d(O ₅ -H ₁)	-	-	-	-	0.976
d(C ₁ -H ₁)	2.172	2.163	-	-	2.226
d(C ₁ -C ₂)	1.490	1.490	-	1.334	1.333
d(C ₂ -H ₂)	1.094	1.093	-	2.195	3.666
a(V ₁ -O ₂ -Si)	141.2	141.2	133.3	140.0	139.8
a(V ₁ -O ₃ -V ₂)	153.8	154.2	139.3	153.1	154.5
a(V ₁ -O ₄ -Si)	151.4	151.5	153.1	151.0	149.6
a(V ₂ -O ₆ -Si)	137.1	137.3	131.4	135.6	137.6
a(V ₂ -O ₇ -Si)	148.0	148.3	146.0	147.2	152.8
a(V ₁ -O ₁ -H ₁)	129.0	128.5	119.3	-	-
a(V ₁ -O ₁ -H ₂)	-	-	-	125.9	126.0
a(V ₂ -O ₅ -H ₁)	-	-	-	-	119.8

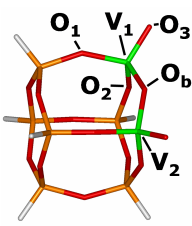
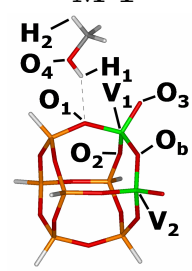
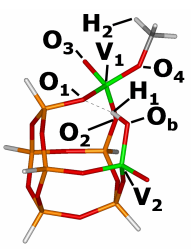
Parameter in Å bzw. °	ADD 2 b P-2 _{trip}	ADD 2 b P-2 _{bs}	ADD 2 b P-6	ADD 2 b P-7	ADD 2 b P-8
					
d(V ₁ -O ₁)	1.751	1.750	1.766	1.751	1.755
d(V ₁ -O ₂)	1.805	1.805	1.805	1.805	1.808
d(V ₁ -O ₃)	1.814	1.813	1.805	1.814	1.814
d(V ₁ -O ₄)	1.812	1.812	1.802	1.812	1.803
d(V ₂ -O ₅)	1.585	1.586	1.585	1.587	1.811
d(V ₂ -O ₆)	1.770	1.770	1.772	1.769	1.776
d(V ₂ -O ₇)	1.804	1.804	1.804	1.804	1.811
d(V ₂ -O ₈)	1.773	1.773	1.773	1.773	1.796
d(O ₁ -C ₁)	3.170	3.149	-	3.438	3.382
d(O ₁ -H ₁)	0.979	0.981	0.967	-	-
d(O ₁ -H ₂)	-	-	-	0.978	0.976
d(O ₅ -H ₁)	-	-	-	-	0.965
d(C ₁ -H ₁)	2.197	2.172	-	2.485	3.766
d(C ₁ -C ₂)	1.490	1.490	-	1.334	1.333
d(C ₂ -H ₂)	1.093	1.094	-	3.159	2.269
a(V ₁ -O ₂ -Si)	141.4	141.5	138.7	140.4	139.5
a(V ₁ -O ₃ -Si)	154.4	154.8	152.4	154.2	153.8
a(V ₁ -O ₄ -Si)	152.2	152.3	150.4	151.8	149.9
a(V ₂ -O ₆ -Si)	146.7	146.6	145.6	145.6	150.5
a(V ₂ -O ₇ -Si)	134.5	134.4	133.8	134.0	132.1
a(V ₂ -O ₈ -Si)	136.5	136.2	136.4	136.5	136.5
a(V ₁ -O ₁ -H ₁)	127.2	126.9	122.7	-	-
a(V ₁ -O ₁ -H ₂)	-	-	-	124.4	124.7
a(V ₂ -O ₅ -H ₁)	-	-	-	-	119.0

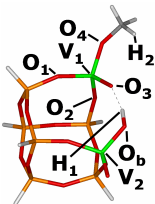
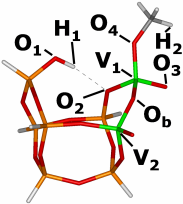
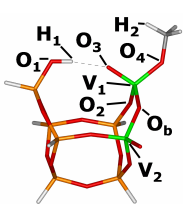
Parameter in Å bzw. °	ADD 3 P-2 _{trip}	ADD 3 P-2 _{bs}	ADD 3 P-6	ADD 3 P-7	ADD 3 P-8
					
d(V ₁ -O ₁)	1.742	1.741	1.760	1.742	1.746
d(V ₁ -O ₂)	1.800	1.799	1.798	1.799	1.800
d(V ₁ -O ₃)	1.819	1.819	1.810	1.820	1.821
d(V ₁ -O ₄)	1.807	1.808	1.797	1.807	1.797
d(V ₂ -O ₅)	1.587	1.585	1.584	1.586	1.811
d(V ₂ -O ₆)	1.765	1.766	1.769	1.765	1.768
d(V ₂ -O ₇)	1.800	1.800	1.800	1.800	1.809
d(V ₂ -O ₈)	1.780	1.781	1.782	1.781	1.801
d(O ₁ -C ₁)	3.143	3.130	-	3.426	3.362
d(O ₁ -H ₁)	0.982	0.984	0.967	-	-
d(O ₁ -H ₂)	-	-	-	0.982	0.979
d(O ₅ -H ₁)	-	-	-	-	0.965
d(C ₁ -H ₁)	2.164	2.148	-	-	3.862
d(C ₁ -C ₂)	1.490	1.490	-	1.335	1.334
d(C ₂ -H ₂)	1.094	1.093	-	2.176	2.220
a(V ₁ -O ₂ -Si)	141.6	141.7	139.0	140.4	140.7
a(V ₁ -O ₃ -V)	156.1	156.5	154	154.5	155.8
a(V ₁ -O ₄ -Si)	151.3	151.5	149.2	151.0	150.0
a(V ₂ -O ₆ -V)	150.0	150.2	149.1	149.3	152.1
a(V ₂ -O ₇ -Si)	135.7	136.1	135.2	135.5	133.4
a(V ₂ -O ₈ -Si)	137.5	138.5	138.7	138.6	136.8
a(V ₁ -O ₁ -H ₁)	129.1	128.6	124.3	-	-
a(V ₁ -O ₁ -H ₂)	-	-	-	125.9	125.7
a(V ₂ -O ₅ -H ₁)	-	-	-	-	120.1

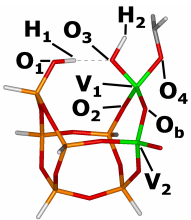
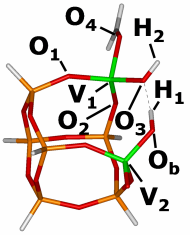
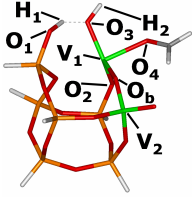
Parameter in Å bzw. °	ADD 4 P-2_{trip}	ADD 4 P-2_{bs}	ADD 4 P-6	ADD 4 P-7	ADD 4 P-8
					
d(V ₁ -O ₁)	1.738	1.738	1.759	1.738	1.742
d(V ₁ -O ₂)	1.793	1.792	1.791	1.793	1.795
d(V ₁ -O ₃)	1.815	1.814	1.803	1.815	1.811
d(V ₁ -O ₄)	1.816	1.815	1.805	1.815	1.813
d(V ₂ -O ₅)	1.576	1.576	1.574	1.578	1.778
d(V ₂ -O ₆)	1.778	1.778	1.782	1.777	1.791
d(V ₂ -O ₇)	1.800	1.800	1.800	1.800	1.813
d(V ₂ -O ₈)	1.785	1.785	1.786	1.784	1.794
d(O ₁ -C ₁)	3.122	3.122	-	3.430	3.447
d(O ₁ -H ₁)	0.986	0.987	0.967	-	-
d(O ₁ -H ₂)	-	-	-	0.985	0.983
d(O ₅ -H ₁)	-	-	-	-	0.967
d(C ₁ -H ₁)	2.140	2.137	-	-	4.134
d(C ₁ -C ₂)	1.490	1.490	-	1.335	1.334
d(C ₂ -H ₂)	1.093	1.093	-	2.149	2.169
a(V ₁ -O ₂ -Si)	142.1	142.1	140.7	141.1	140.8
a(V ₁ -O ₃ -V)	156.2	156.2	155.1	155.2	155.8
a(V ₁ -O ₄ -V)	155.7	155.6	153.9	155.1	153.9
a(V ₂ -O ₆ -V)	150.2	150.3	149.8	149.0	149.5
a(V ₂ -O ₇ -Si)	137.9	137.9	137.5	137.0	137.7
a(V ₂ -O ₈ -V)	147.0	147.1	146.7	146.4	150.1
a(V ₁ -O ₁ -H ₁)	129.7	129.1	125.1	-	-
a(V ₁ -O ₁ -H ₂)	-	-	-	126.4	125.9
a(V ₂ -O ₅ -H ₁)	-	-	-	-	121.5

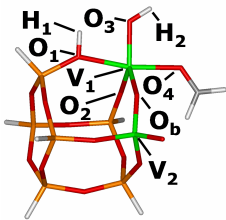
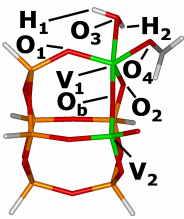
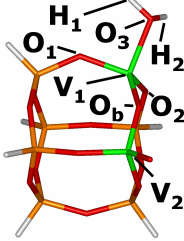
Kapitel 6 - Die partielle Oxidation von Methanol zu Formaldehyd

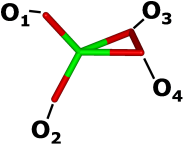
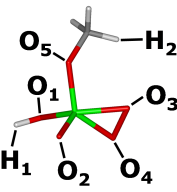
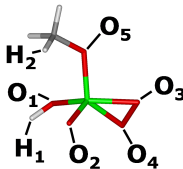
Cluster

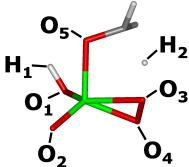
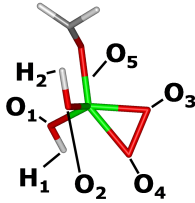
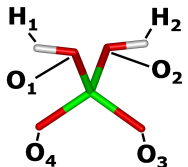
Parameter in Å bzw. °	CM2	CM2 M-1	CM2 M-2a
			
d(V ₁ -O ₁)	1.772	1.780	1.814
d(V ₁ -O ₂)	1.772	1.767	1.776
d(V ₁ -O ₃)	1.577	1.579	1.581
d(V ₁ -O ₄)	-	-	1.744
d(V ₁ -O _b)	1.764	1.780	-
d(V ₂ -O _b)	1.764	1.790	1.770
d(O ₁ -H ₁)	-	2.183	1.959
d(O ₃ -H ₁)	-	-	-
d(O ₃ -H ₂)	-	-	-
d(O ₄ -H ₁)	-	0.965	-
d(C-O ₄)	-	1.423	1.419
d(C-H ₂)	-	1.090	1.093
a(V ₁ -O ₁ -Si)	149.0	143.3	133.2
a(V ₁ -O ₂ -Si)	149.0	153.4	147.5
a(V ₁ -O ₃ -H ₁)	-	-	-
a(V ₁ -O ₃ -H ₂)	-	-	-
a(V ₁ -O ₄ -C)	-	-	137.2
a(V ₁ -O _b -V ₂)	144.2	144.3	-
a(V ₂ -O _b -H ₁)	-	-	114.1
a(Si-O ₁ -H ₁)	-	-	-
a(O ₄ -C-H ₁)	-	109.0	-
a(H ₁ -O ₃ -H ₂)	-	-	-

Parameter in Å bzw. °	CM2 M-2b	CM2 M-2c	CM2 M-2d
			
d(V ₁ -O ₁)	1.770	-	-
d(V ₁ -O ₂)	1.768	1.809	1.772
d(V ₁ -O ₃)	1.597	1.580	1.594
d(V ₁ -O ₄)	1.748	1.743	1.747
d(V ₁ -O _b)	-	1.785	1.783
d(V ₂ -O _b)	1.765	1.780	1.788
d(O ₁ -H ₁)	-	0.969	0.971
d(O ₃ -H ₁)	1.865	-	1.914
d(O ₃ -H ₂)	-	-	-
d(O ₄ -H ₁)	-	-	-
d(C-O ₄)	1.420	1.419	1.420
d(C-H ₂)	1.093	1.093	1.093
a(V ₁ -O ₁ -Si)	155.0	-	-
a(V ₁ -O ₂ -Si)	155.9	134.5	153.2
a(V ₁ -O ₃ -H ₁)	-	-	-
a(V ₁ -O ₃ -H ₂)	-	-	-
a(V ₁ -O ₄ -C)	135.6	137.8	136.4
a(V ₁ -O _b -V ₂)	-	143.6	140.6
a(V ₂ -O _b -H ₁)	113.6	-	-
a(Si-O ₁ -H ₁)	-	118.3	119.5
a(O ₄ -C-H ₁)	-	-	-
a(H ₁ -O ₃ -H ₂)	-	-	-

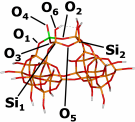
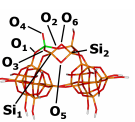
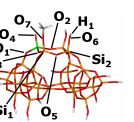
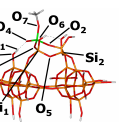
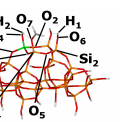
Parameter in Å bzw. °	CM2 M-TS	CM2 M-3a	CM2 M-3b
			
d(V ₁ -O ₁)	-	1.830	-
d(V ₁ -O ₂)	1.773	1.851	1.854
d(V ₁ -O ₃)	1.725	1.856	1.865
d(V ₁ -O ₄)	1.781	2.045	2.148
d(V ₁ -O _b)	1.778	-	1.889
d(V ₂ -O _b)	1.789	1.755	1.728
d(O ₁ -H ₁)	0.974	-	0.985
d(O ₃ -H ₁)	1.870	1.723	1.745
d(O ₃ -H ₂)	1.173	0.964	0.964
d(O ₄ -H ₁)	-	-	-
d(C-O ₄)	1.356	1.224	1.217
d(C-H ₂)	1.488	-	-
a(V ₁ -O ₁ -Si)	-	150.7	-
a(V ₁ -O ₂ -Si)	153.5	143.3	134.7
a(V ₁ -O ₃ -H ₁)	134.1	-	-
a(V ₁ -O ₃ -H ₂)	105.1	124.4	120.1
a(V ₁ -O ₄ -C)	123.6	127.9	128.3
a(V ₁ -O _b -V ₂)	144.0	-	149.4
a(V ₂ -O _b -H ₁)	-	115.0	-
a(Si-O ₁ -H ₁)	120.7	-	116.1
a(O ₄ -C-H ₁)	-	-	-
a(H ₁ -O ₃ -H ₂)	120.7	-	-

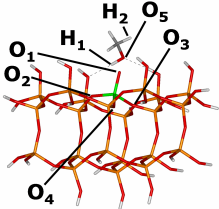
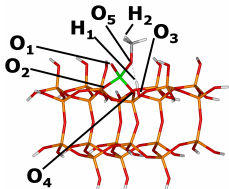
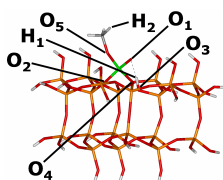
Parameter in Å bzw. °	CM2 M-4	CM2 M-5	CM2 M-6
			
d(V ₁ -O ₁)	2.157	1.850	1.850
d(V ₁ -O ₂)	1.860	1.849	1.849
d(V ₁ -O ₃)	1.846	2.209	2.112
d(V ₁ -O ₄)	2.136	2.119	-
d(V ₁ -O _b)	1.885	1.924	1.836
d(V ₂ -O _b)	1.724	1.701	1.754
d(O ₁ -H ₁)	0.971	-	-
d(O ₃ -H ₁)	2.126	0.969	0.968
d(O ₃ -H ₂)	0.964	0.969	0.968
d(O ₄ -H ₁)	-	-	-
d(C-O ₄)	1.217	1.223	-
d(C-H ₂)	-	-	-
a(V ₁ -O ₁ -Si)	141.9	136.9	136.6
a(V ₁ -O ₂ -Si)	158.1	137.1	136.4
a(V ₁ -O ₃ -H ₁)	-	102.2	111.5
a(V ₁ -O ₃ -H ₂)	121.7	103.0	112.8
a(V ₁ -O ₄ -C)	126.1	127.2	-
a(V ₁ -O _b -V ₂)	148.3	177.7	143.3
a(V ₂ -O _b -H ₁)	-	-	-
a(Si-O ₁ -H ₁)	119.3	-	-
a(O ₄ -C-H ₁)	-	-	-
a(H ₁ -O ₃ -H ₂)	-	106.7	107.9

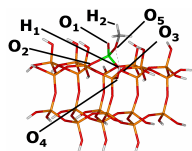
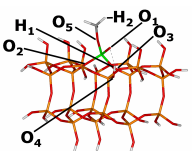
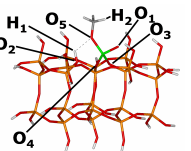
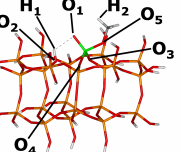
Parameter in Å bzw. °	CM3	CM3 M-1a	CM3 M-1b
			
d(V-O ₁)	1.635	1.872	1.878
d(V-O ₂)	1.635	1.606	1.610
d(V-O ₃)	1.849	1.864	1.851
d(V-O ₄)	1.849	1.850	1.856
d(V-O ₅)	-	1.851	1.851
d(O ₁ -H ₁)	-	0.964	0.963
d(O ₂ -H ₂)	-	-	-
d(O ₃ -H ₂)	-	-	-
d(O ₃ -O ₄)	1.484	1.459	1.460
d(C-O ₅)	-	1.396	1.397
d(C-H ₂)	-	1.099	1.100
a(O ₃ -V-O ₄)	47.3	46.3	46.4
a(V-O ₅ -C)	-	126.2	123.6
a(V-O ₁ -H ₁)	-	111.1	110.7
a(V-O ₂ -H ₂)	-	-	-
a(V-O ₃ -H ₂)	-	-	-
da(O ₂ V-O ₅ -C)	-	1.1	-154.7
da(O ₃ V-O ₅ -C)	-	159.8	-40.1

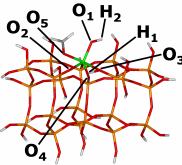
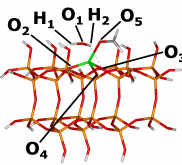
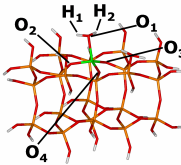
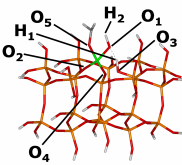
Parameter in Å bzw. °	CM3 M-TS a	CM3 M-TS b	CM3 M-2
			
d(V-O ₁)	1.892	1.847	1.868
d(V-O ₂)	1.610	1.745	1.868
d(V-O ₃)	2.030	1.807	1.631
d(V-O ₄)	1.883	1.923	1.631
d(V-O ₅)	1.880	1.848	-
d(O ₁ -H ₁)	0.963	0.965	0.963
d(O ₂ -H ₂)	-	1.149	0.963
d(O ₃ -H ₂)	1.135	-	-
d(O ₃ -O ₄)	1.479	1.473	2.712
d(C-O ₅)	1.358	1.356	-
d(C-H ₂)	1.561	1.513	-
a(O ₃ -V-O ₄)	44.2	46.4	112.5
a(V-O ₅ -C)	117.1	122.6	-
a(V-O ₁ -H ₁)	112.4	110.4	111.5
a(V-O ₂ -H ₂)	-	105.4	111.5
a(V-O ₃ -H ₂)	94.0	-	-
da(O ₂ V-O ₅ -C)	32.4	-106.2	-
da(O ₃ V-O ₅ -C)	139.4	7.7.	-

QM/MM-Rechnungen

Parameter in Å bzw. °	ADD 1 L	ADD 1 L kond	ADD 1 L M-1a	ADD 1 L M-1b	ADD 1 L M-2
					
d(V-O ₁)	1.805	1.800	1.802	-	1.797
d(V-O ₂)	1.784	1.773	1.781	1.789	1.787
d(V-O ₃)	1.769	1.786	1.769	1.771	1.811
d(V-O ₄)	1.575	1.573	1.576	1.590	1.780
d(V-O ₇)	-	-	-	1.765	-
d(Si ₁ -O ₃)	1.677	1.653	1.674	1.668	1.645
d(Si ₁ -O ₅)	1.664	1.695	1.649	1.665	1.652
d(Si ₁ -O ₆)	1.637	1.693	-	1.643	1.642
d(Si ₁ -O ₇)	-	-	1.607	-	1.671
d(Si ₂ -O ₅)	1.653	1.696	1.661	1.651	1.660
d(Si ₂ -O ₆)	-	1.695	1.642	-	1.642
d(O ₁ -H ₁)	-	-	-	0.970	-
d(O ₃ -H ₁)	-	-	-	1.763	-
d(O ₆ -H ₁)	-	-	0.963	-	0.966
d(O ₄ -H ₂)	-	-	-	-	0.972
d(C-O ₇)	-	-	1.383	1.448	1.369
d(C-H ₂)	-	-	1.091	1.092	-
a(V-O ₁ -Si)	137.6	139.4	140.0	-	135.3
a(V-O ₂ -Si)	147.1	148.3	146.4	148.1	146.5
a(V-O ₃ -Si ₁)	148.9	144.9	148.1	149.9	142.1
a(V-O ₄ -H ₂)	-	-	-	-	115.5
a(V-O ₇ -C)	-	-	-	155.2	-
a(Si ₁ -O ₅ -Si ₂)	134.8	91.2	140.1	132.6	141.4
a(Si ₁ -O ₆ -Si ₂)	-	91.3	-	-	-
a(Si ₁ -O ₇ -C)	-	-	174.4	-	126.9
a(Si ₂ -O ₆ -H ₁)	-	-	115.9	-	115.8

Parameter in Å bzw. °	CRI L M-1	CRI L M-2 a	CRI L M-2 b
			
d(V-O ₁)	1.583	1.591	1.597
d(V-O ₂)	1.769	1.758	1.759
d(V-O ₃)	1.758	-	-
d(V-O ₄)	1.761	1.777	1.781
d(V-O ₅)	-	1.774	1.736
d(O ₁ -H ₁)	-	-	1.871
d(O ₁ -H ₂)	-	-	-
d(O ₂ -H ₁)	-	-	-
d(O ₃ -H ₁)	-	0.967	0.967
d(O ₄ -H ₁)	-	-	-
d(O ₅ -H ₁)	0.972	1.941	-
d(C-O ₅)	1.431	1.426	1.424
d(C-H ₂)	1.089	1.092	1.093
a(V-O ₂ -Si)	142.3	168.1	167.0
a(V-O ₃ -Si)	147.3	-	-
a(V-O ₄ -Si)	146.6	129.6	136.8
a(V-O ₁ -H ₁)	-	-	-
a(V-O ₁ -H ₂)	-	-	-
a(Si-O ₂ -H ₁)	-	-	-
a(Si-O ₃ -H ₁)	-	113.4	116.6
a(Si-O ₄ -H ₁)	-	-	-
a(O ₅ -C-H ₁)	109.2	133.6	-
a(H ₁ -O ₁ -H ₂)	-	-	-

Parameter in Å bzw. °	CRI L M-2c	CRI L M-2 d	CRI L M-2 e	CRI L M-2 f
				
d(V-O ₁)	1.586	1.594	1.582	1.592
d(V-O ₂)	1.766	1.780	-	-
d(V-O ₃)	1.758	1.769	1.792	1.799
d(V-O ₄)	-	-	1.780	1.780
d(V-O ₅)	1.789	1.756	1.782	1.744
d(O ₁ -H ₁)	-	1.896	-	2.151
d(O ₁ -H ₂)	-	-	-	-
d(O ₂ -H ₁)	-	-	0.968	0.966
d(O ₃ -H ₁)	-	-	-	-
d(O ₄ -H ₁)	0.968	0.968	-	-
d(O ₅ -H ₁)	1.942	-	2.020	-
d(C-O ₅)	1.453	1.445	1.422	1.744
d(C-H ₂)	1.091	1.091	1.093	1.093
a(V-O ₂ -Si)	144.5	132.1	-	-
a(V-O ₃ -Si)	154.5	153.2	138.3	137.0
a(V-O ₄ -Si)	-	-	149.9	153.9
a(V-O ₁ -H ₁)	-	-	-	-
a(V-O ₁ -H ₂)	-	-	-	-
a(Si-O ₂ -H ₁)	-	-	115.9	116.2
a(Si-O ₃ -H ₁)	-	-	-	-
a(Si-O ₄ -H ₁)	111.8	113.3	-	-
a(O ₅ -C-H ₁)	118.2	-	136.3	-
a(H ₁ -O ₁ -H ₂)	-	-	-	-

Parameter in Å bzw. °	CRI L M-3 b	CRI L M-4 b	CRI L M-5	CRI L M-TS
				
d(V-O ₁)	1.846	2.253	2.133	1.744
d(V-O ₂)	1.893	1.840	1.838	1.759
d(V-O ₃)	2.230	1.875	1.847	-
d(V-O ₄)	1.850	1.887	1.816	1.773
d(V-O ₅)	2.105	2.091	-	1.751
d(O ₁ -H ₁)	-	0.975	0.972	1.879
d(O ₁ -H ₂)	0.965	0.968	0.969	1.099
d(O ₂ -H ₁)	-	-	-	-
d(O ₃ -H ₁)	0.982	-	-	0.970
d(O ₄ -H ₁)	-	-	-	-
d(O ₅ -H ₁)	-	-	-	-
d(C-O ₅)	1.218	1.223	-	1.331
d(C-H ₂)	-	-	-	1.661
a(V-O ₂ -Si)	147.9	144.6	139.1	173.8
a(V-O ₃ -Si)	155.2	143.5	140.8	-
a(V-O ₄ -Si)	148.7	144.5	149.9	140.3
a(V-O ₁ -H ₁)	-	118.5	106.2	92.4
a(V-O ₁ -H ₂)	119.4	102.7	109.6	107.5
a(Si-O ₂ -H ₁)	-	-	-	-
a(Si-O ₃ -H ₁)	117.5	-	-	114.6
a(Si-O ₄ -H ₁)	-	-	-	-
a(O ₅ -C-H ₁)	-	-	-	84.0
a(H ₁ -O ₁ -H ₂)	-	105.2	106.1	154.0

Anhang B - Übersicht über die Frequenzrechnungen

In diesem Appendix sind alle Strukturen der Arbeit aufgeführt, für die neben der Geometrieoptimierung auch eine Frequenzanalyse durchgeführt worden ist. Bei den mit * gekennzeichneten Modellen wurde bei der Frequenzanalyse ein kleinerer Cluster als bei der Geometrieoptimierung verwendet.

Kapitel 4 - Eigenschaften der Modelle

Kapitel 4.1 - Strukturen und Schwingungen für V_2O_5/SiO_2 -Trägerkatalysatoren

CM1, CM1 mod, CM2, CMU, CRI S, CRI M, CRI L, CRI U, CRI V2 a, CRI V2 b, EDI, 0.5 L EDI1L EDI, 2L EDI, ADD 1 S, ADD 1 L, ADD 2 a, ADD 2 b, ADD 3, ADD 4, HEX

Kapitel 4.2 - Stabilitätsuntersuchungen verschiedener Modelle

CM1 1 H_2O , CM1 2 H_2O , CM1 1 Peroxo, CM1 1 Umbrella, CRI L 1 H_2O a*, CRI L 1 H_2O b*, CRI L 1 H_2O c*, CRI L 1 H_2O ab*, CRI L 1 H_2O ac*, CRI L 1 H_2O bc*, CRI L Peroxo*, CRI L Umbrella*

Kapitel 5 - Die Oxidative Dehydrierung von Propan zu Propen

CRI L P-TS*, CM1 P-2_{trip}, CM1 P-2_{bs}, CM1 P-6, CM1 P-7, CM2 P-2_{trip}, CM2 P-2_{bs}, CM2 P-6, CM2 P-7, CM2 P-8, ADD 1 P-2_{trip}, ADD 1 P-2_{bs}, ADD 1 P-6, ADD 1 P-7, ADD 2 a P-2_{trip}, ADD 2 a P-2_{bs}, ADD 2 a P-6, ADD 2 a P-7, ADD 2 a P-8, ADD 2 b P-2_{trip}, ADD 2 b P-2_{bs}, ADD 2 b P-6, ADD 2 b P-7, ADD 2 b P-8, ADD 3 P-2_{trip}, ADD 3 P-2_{bs}, ADD 3 P-6, ADD 3 P-7, ADD 3 P-8, ADD 4 P-2_{trip}, ADD 4 P-2_{bs}, ADD 4 P-6, ADD 4 P-7, ADD 4 P-8

Kapitel 6 - Die partielle Oxidation von Methanol zu Formaldehyd

ADD 1 L kond, ADD 1 L M-1 a, ADD 1 L M-1 b, CM2 M-1, CM2 M-2 a, CM2 M-2 b, CM2 M-2 c, CM2 M-2 d, CM2 M-3 b, CM2 M-3 d, CM2 M-TS b_{trip}, CM2 M-TS b_{bs}, CM2 M-TS d_{trip}, CM2 M-TS d_{bs}, CM2 M-4, CM2 M-5, CM2 M-6, CRI L M-TS_{bs}*, CM3, CM3 M-1 a, CM3 M-1 b, CM3 M-TS a_{trip}, CM3 M-TS a_{bs}, CM3 M-TS b_{trip}, CM3 M-TS b_{bs}, CM3 M-2

Abkürzungen

Abkürzung	Erklärung
a	angle
Abb.	Abbildung
ASP	Approximate Spin Projection
bzgl.	bezüglich
BP86-Funktional	Becke-Perdew-86-Funktional
B3-LYP-Funktional	Becke-3-Parameter-Lee-Yang-Parr-Funktional
BS	Broken Symmetry
BSA	Broken-Symmetry-Ansatz
cm	Zentimeter
CVFF	Consistent Valance Force Field
da	Diederwinkel
d	distance
d.h.	das heißt
DFG	Deutsche Forschungsgemeinschaft
DFT	Dichtefunktionaltheorie
eV	Elektronenvolt
E	Energie
G	Freie Enthalpie
GGA	Generalized Gradient Approach
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
ggf.	gegebenenfalls
H	Enthalpe
ip	in-phase
IR	Infrarot
kJ	Kilojoule
km	Kilometer
L	Langmuir
LDA	Localized Density Approximation

Abkürzung	Erklärung
MP2	Møller-Plesset Störungsrechnung Zweiter Ordnung
mol	Mol
nm	Nanometer
ODH	Oxidative Dehydrierung
ODP	Oxidative Dehydrierung von Propan zu Propen
oop	out-of-phase
PAW Methode	projector augmented-wave Methode
PBC	Periodic Boundary Conditions
PBE-Funktional	Perdew-Burke-Ernzerhof-Funktional
POSS	Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes
QM/MM	Quantum Mechanics/Molecular Mechanics
R	Alkylrest
RI	Resolution of Identity
SBA-15	Santa Barbara Amorphous-15, mesoporöses Silikat
SFB	Sonderforschungsbereich
SOMO	Single Occupied Molecular Orbital
Tab.	Tabelle
trip	Triplett
TO	transversal optisch
TOF	Turn-over-Frequency
UHV	Ultrahochvakuum
UKS	Unrestricted Kohn-Sham
ÜZ	Übergangszustand
vgl.	vergleiche
vdW-WW	van-der-Waals-Wechselwirkung
z.B.	zum Beispiel

Danksagung

Mein Dank gilt zunächst Herrn Professor Joachim Sauer für die interessante Aufgabenstellung meiner Arbeit und auch für die Möglichkeit, diese Dissertation in seinem Arbeitskreis unter exzellenten Bedingungen durchzuführen. Ich möchte mich auch ganz besonders bei Herrn Dr. Jens Döbler als meinen direkten Ansprechpartner für alle Forschungsfragen bedanken. Vielen Dank für die gute Zusammenarbeit, viele Anregungen und Diskussionen, die oft mit der Arbeit in Zusammenhang standen, manchmal aber auch eher popkultureller Natur waren. Weiterhin bedanke ich mich bei allen jetzigen und ehemaligen Mitarbeitern des Arbeitskreises Quantenchemie und ganz besonders bei meinen Bürokollegen Torsten Kerber, Asbjörn Burow und Dr. Gernot Katzer. Die Arbeitsatmosphäre war stets anregend und viele Ideen entstanden in unseren Diskussionen. Für die technische Unterstützung möchte ich Thomas Dargel und für die administrative Hilfe Silvana Pophal danken. Den Gutachtern danke ich für ihre Zeit, die sie in das Studium der vorgelegten Arbeit investiert haben.

Der Friedrich-Ebert-Stiftung sei für die Gewährung eines Graduiertenstipendiums gedankt. Gleichmaßen gilt mein Dank der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem SFB 546 „Struktur, Dynamik und Reaktivität von Übergangsmetalloxid-Aggregaten“ für eine Anstellung vor und nach dem Stipendium und für die Gelegenheit, einen wissenschaftlichen Beitrag in einem größeren Zusammenhang beizusteuern.

Ein ganz besonderer Dank gilt meinem Vater, weil er in mir die Neugier auf die Welt, die Natur und die Wissenschaften geweckt hat. Abschließend gilt mein Dank Thea, die jeden Tag mit mir, meinen Ideen und Problemen unermüdliche Geduld bewiesen hat.

Selbständigkeitserklärung

Hiermit erkläre ich, die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst und nur die aufgeführte Literatur sowie die angegebenen Hilfsmittel verwendet zu haben.

Marc Pritzsche.